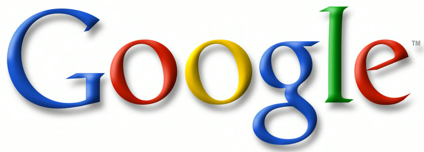
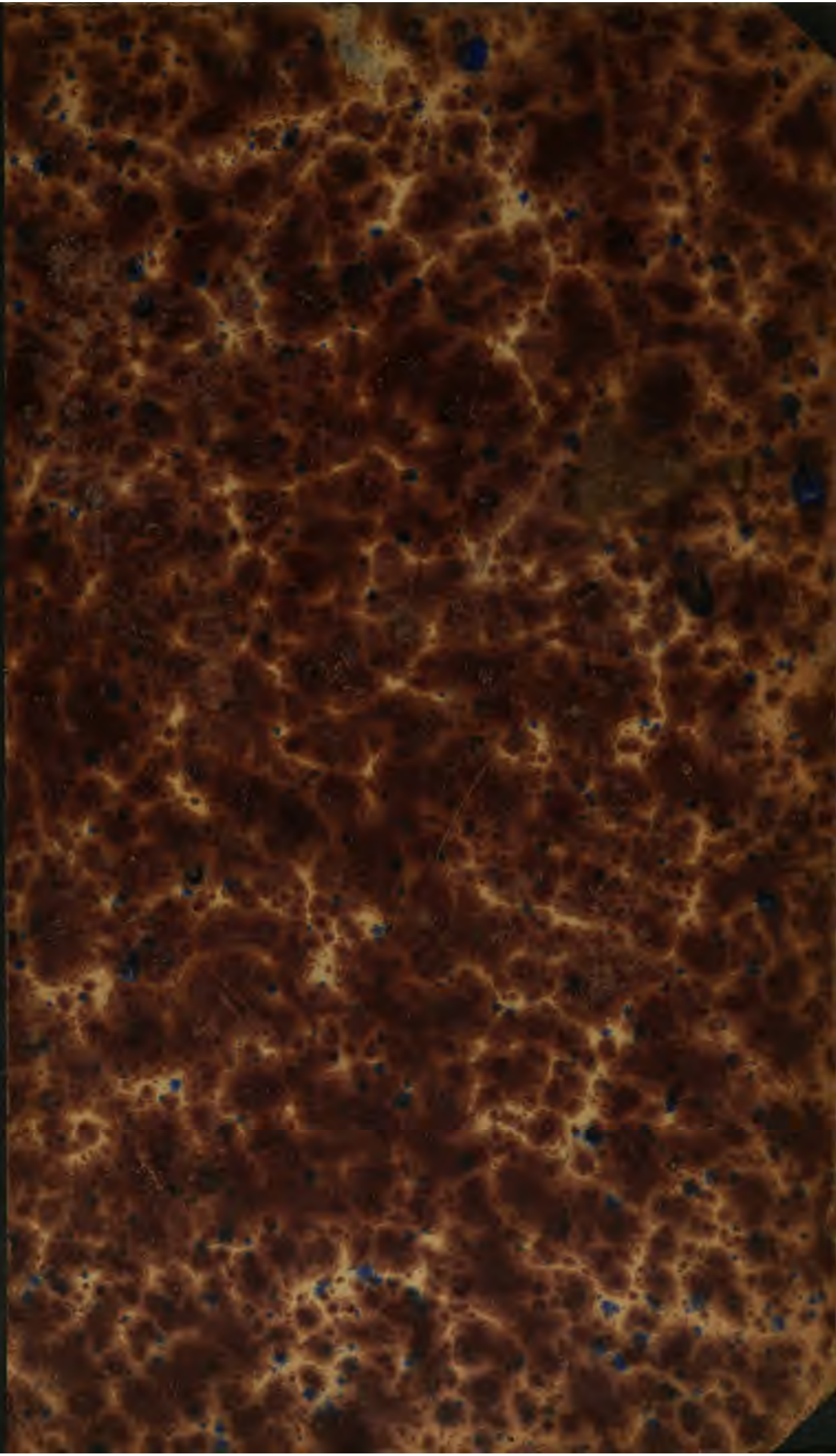
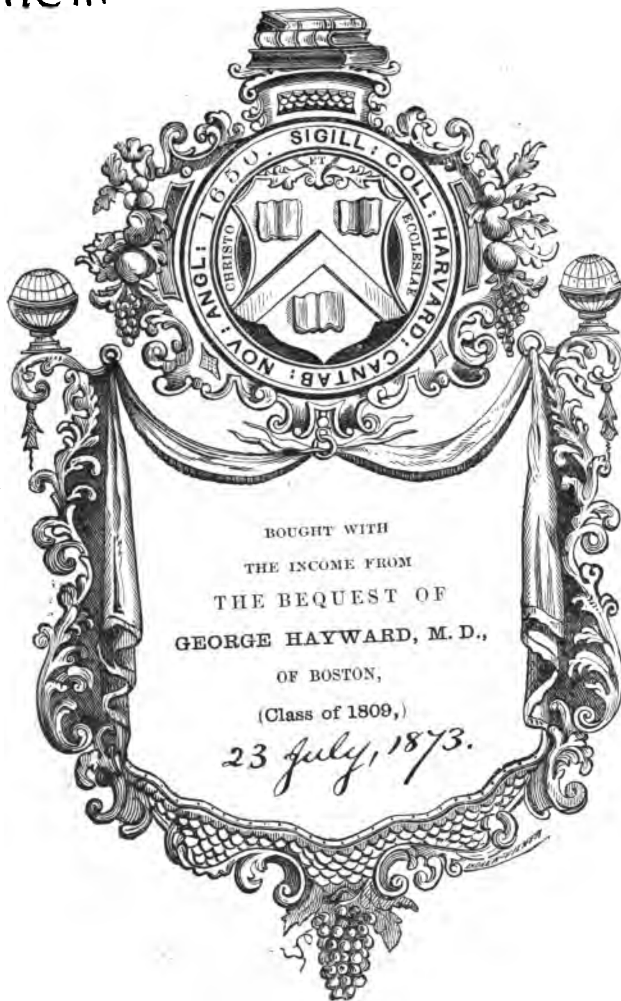


Harvard College.
1870.




SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO
ET
ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
GEORGE HAYWARD, M. D.,
OF BOSTON,
(Class of 1809,)
23 July, 1873.

ANLEITUNG

ZUR

AUSMITTELUNG DER GIFTE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

AUSMITTELUNG DER GIFTE

UND ZUR

ERKENNUNG DER BLUTFLECKEN

BEI

GERICHTLICH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

VON

DR. FR. JUL. OTTO,
weil. Medicinalrath und Professor der Chemie in Braunschweig.

Vierte Auflage.

Nach dem Tode des Verfassers herausgegeben und durch einen Nachtrag vermehrt

von

DR. ROBERT OTTO,
Medicinalassessor, Professor der Chemie und Pharmacie am Collegio Carolino
in Braunschweig.

Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamte und Juristen;
Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1870.

VORWORT.

Wiederholt ist von mehreren Apothekern, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen der Anleitung zur Ausmittelung des Arsens, in meinem Lehrbuche der Chemie, mit Nutzen gefolgt sind, der Wunsch ausgesprochen worden, ihnen auch eine ähnliche Anleitung zur Ausmittelung anderer Gifte in die Hände zu geben. Bei Gelegenheit der Bearbeitung des Kapitels über die Ausmittelung des Arsens für die neueste Auflage des Lehrbuchs der Chemie entschloss ich mich diesem Wunsche zu willfahren, und es entstand so die vorliegende Anleitung zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen, in welcher das über die Ausmittelung des Arsens Gesagte ein besonderer Abdruck aus dem Lehrbuche ist.

Was ich in der Anleitung mitgetheilt habe, ist in meinem Laboratorium erprobt, ist nach eigener Erfahrung, nach eigener Anschauung niedergeschrieben; man wird sich also darauf verlassen können. Bei den Untersuchungen über die Ausmittelung der organischen Gifte bin ich mit grossem Eifer durch Herrn v. Pöllnitz unterstützt worden, was ich hiermit dankend anerkenne.

Wenn auch die Anleitung zunächst für Solche bestimmt ist, die gewohnt sind nach einer speciellen Vorschrift zu arbeiten, sie wird, wie ich meine, auch denen nicht unwillkommen sein, welche lieber selbständig auftreten und welche vielleicht etwas Besseres an die Stelle von dem setzen können, was ich gesagt habe; sie wird

diesen immer ein erwünschtes Pro memoria sein. Ferner glaube ich, dass man sich der Anleitung in Laboratorien, bei Versuchen über Ausmittelung der Gifte, mit Nutzen bedienen kann, und endlich dürfte die Kenntniss ihres Inhalts auch Aerzten, welche Physici sind, so wie Staatsanwälten, Vertheidigern und Richtern recht nothwendig sein.

Ich bitte dringend, zu erwägen, dass die Anleitung eben nur ein chemischer Leitfaden sein soll, und dass man sie als solchen beurtheile.

Braunschweig, im Januar 1856.

Otto.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Wenige Monate nach dem Erscheinen des Werkchens musste die vorliegende zweite Auflage veranstaltet werden; sie kommt, nach dem Gange des Buchhandels, erst jetzt zur allgemeinen Versendung, da sie anfänglich nur die erste Auflage unterstützte. Diese zweite Auflage ist daher natürlich ein unveränderter Abdruck der ersten, aber sie hat einen Nachtrag erhalten, welcher, neben einigen Ergänzungen, mehrere interessante Erfahrungen mittheilt, die in der jüngsten Zeit theils in meinem Laboratorium gemacht sind, theils mir gütigst mitgetheilt wurden. Die Besitzer der ersten Auflage können diesen Nachtrag von den betreffenden Buchhandlungen auf Anfordern gratis bekommen und so wird durch denselben diese Auflage dann völlig gleich der zweiten.

Es sind zwei Uebertragungen des kleinen Werkes erschienen, eine holländische, vom Apotheker van Tricht in Arnheim, und eine englische, für Amerika und England, vom Professor Elderhorst in Troy. Beide Uebertragungen zeugen von der vollkommensten Sprachkenntniss und Sachkenntniss ihrer Verfasser. Die holländi-

sche giebt nur das Original wieder, die englische giebt ausserdem Zusätze, welche, auf meinen Wunsch, in Klammern eingeschlossen worden sind. Ich bitte, dass man nicht aus diesen Zusätzen einen Vorwurf für mein Werk ableite, nämlich den Vorwurf der Unvollständigkeit. Absichtlich habe ich nur diejenigen Gifte berücksichtigt, welche mit Sicherheit durch die Chemie erkannt werden können, und absichtlich habe ich nur die Reactionen mitgetheilt, welche wirklich charakteristisch und für gerichtliche Untersuchungen brauchbar sind. Man findet in meinem Buche nichts von Hyoscyamin, Atropin, Aconitin, weil sichere Erkennungsmittel dieser Alkaloide noch fehlen, und man findet nicht angegeben, wie sich Nicotin und Coniin verhalten, wenn ein Strom Chlorgas durch dieselben geleitet wird, weil dieser Versuch bei einer gerichtlichen Untersuchung, wegen Mangel an hinreichendem Material, nicht angestellt werden kann. Ist ein grösserer Vorrath von unverbrauchtem Gifte gefunden worden, so bedarf man meiner Anleitung nicht, um die Natur desselben zu ermitteln; jedes Lehrbuch der Chemie reicht dann aus.

Ich habe bei der Ausmittelung der Alkaloide bestimmt gesagt, dass Abscheidung derselben in möglichst reinem Zustande erforderlich sei, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe die Erkennungsmittel trügerisch mache, und der zur Ausmittelung vorgezeichnete Weg führt eben zu möglichst reinen Alkaloiden. Es ist daher wohl völlig gerechtfertigt, wenn ich bei der Prüfung auf Morphin durch Eisenchlorid anzuführen unterlassen habe, dass bei dem Vorhandensein von Meconsäure, anstatt der blauen eine rothe Färbung sich einstellt und wenn ich nicht gesagt habe, dass, wie das Morphin, so auch Proteinkörper aus der Jodsäure Jod abscheiden. Weder Meconsäure noch Proteinkörper können in der zu prüfenden Substanz vorkommen, wenn man so operirt, wie es vorgeschrieben ist, und man wird mit mir einverstanden sein, dass die bekannte Reaction auf Strychnin nicht im Mindesten an Werth verliert, weil Weinsäure das Eintreten derselben hindert.

Braunschweig, im September 1857.

Otto.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Das kleine Buch hat eine ganze Reihe von Jahren im Buchhandel gefehlt; ich hielt eine neue Ausgabe desselben nicht für erforderlich, weil nach dem Erscheinen der ersten Ausgaben alle Anleitungen zur qualitativen Analyse auch die gerichtlich-chemischen Untersuchungen in ihr Bereich gezogen haben. Es ist aber fortwährend verlangt worden und hohe Autoritäten drängten mich zu einer neuen Ausgabe desselben. Nachdem ich diese geschrieben, sehe ich selbst ein, dass sie nicht überflüssig ist.

Der Titel nennt die neue Ausgabe eine umgearbeitete und vermehrte; dass sie eine solche ist, wird die Vergleichung mit den früheren Ausgaben auf den ersten Blick zeigen. Abgesehen davon, dass Allgemeines dem Speciellen vorausgeschickt wurde, ist der Stoff in dem speciellen Theile ganz anders geordnet worden. Ich habe den Fall vorausgesetzt, wo kein Fingerzeig auf die Natur des vorhandenen Giftes hinweist. In meinen Vorträgen über gerichtliche Chemie hat sich diese Anordnung des Stoffs vollkommen bewährt. Dass man dabei den Gedanken nicht aufkommen lassen solle, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen seien Scheidungen verschiedener Gifte von einander die Regel, wurde im Texte oft genug hervorgehoben. Vermehrt ist die neue Ausgabe auch durch die Aufnahme einer grösseren Anzahl von Giften und durch Mittheilung neuer, zum Theil sehr wichtiger Reactionen.

Wie bei den vorigen Ausgaben habe ich festgehalten, nur das zu geben, was von mir erprobt worden ist, was sich mir als wirklich brauchbar für den Zweck gezeigt hat. Ich verwahre mich hiermit gegen die Anklage, es sei Dies oder Jenes, was über die Ausmittelung von Giften vorgebracht ist, mir unbekannt geblieben. Für alles das, was man vielleicht in dem Werkchen vermisst, kann ich den Grund sagen, weshalb ich es nicht aufgenommen. Selbst Helwigs Sublimationsverfahren erwähne ich nur hier; denn abgesehen davon, dass man bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen die Alkaloide wohl niemals so rein erhält, wie es für die Sublimation nothwendig ist, es hat mich das Verfahren auch bei einem reinen Alkaloide in Stich gelassen, wo ich es, wegen Mangels an anderen empfindlichen Reactionen, empfehlen wollte, nämlich bei dem Aconitin. Wir konnten in meinem Laboratorium das körnige Sublimat durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit nicht in Krystalle verwandeln. Eine Operation, die weder mir, noch meinem sehr geübten Assistenten, noch Praktikanten gelang, glaubte ich nicht aufnehmen zu dürfen.

Mehr noch als in den früheren Ausgaben habe ich mich in der vorliegenden Ausgabe gehütet, Denen, welche nach dem Buche arbeiten, die Wahl unter verschiedenen Methoden zu überlassen. Wer es besser weiss, als ich, bedarf des Buches nicht, wer es nicht besser weiss, den bringt die Wahl in Verlegenheit. Veraltetes, wenn auch in früheren Zeiten sehr Brauchbares, ist beseitigt, oder in Anmerkungen verwiesen. Dass ich noch soviel Worte über die Unterscheidung von Arsenflecken und Antimonflecken gemacht, kann ich danach kaum entschuldigen.

Was die Mitwirkung meines Sohnes bei der Bearbeitung der neuen Ausgabe betrifft, so bestand diese darin, dass derselbe mit grossem Fleisse das Material zusammengestellt hat und dass er die Erfahrungen mitgetheilt hat, die von ihm im Laboratorio und bei seinen Vorträgen über gerichtliche Chemie gemacht worden sind. Die Sichtung des Materials ist mir anheimgegeben worden; man lege sie ihm nicht zur Last. Während des Druckes des Werkchens mussten noch ausserordentlich viele Versuche angestellt werden,

um diesen oder jenen Umstand aufzuklären. Sie sind mit unermüdlichem Eifer, theils von dem Assistenten an meinem sogenannten Laboratorio, dem Dr. Kubel, theils von dem Pharmaceuten Herbst ausgeführt worden und manche andere Praktikanten haben sich an denselben betheiligt. — Zu grossem Danke bin ich auch dem Verleger des Werkchens verpflichtet, dafür, dass er in Folge der noch während des Druckes angestellten Untersuchungen, zahlreiche nothwendige und oft schwierige Veränderungen im schon fertigen Satze zuliess.

Braunschweig, im Februar 1867.

Otto.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Die Herausgabe einer neuen Auflage dieses Werkchens war, da die vorige seit einiger Zeit im Buchhandel vergriffen war, nothwendig geworden. Ich wurde deshalb von meinem Vater aufgefordert, die dazu erforderlichen Nachträge zusammenzustellen. Nach dem im Anfange des Januar erfolgten Tode desselben musste ich mich der Herausgabe der neuen Auflage allein unterziehen. Eine völlige Umarbeitung des Werkes schien unnöthig zu sein, weil die Brauchbarkeit der in der vorigen Auflage empfohlenen Methoden durch wiederholtes Arbeiten mit denselben von Neuem erprobt war und weil in dem seit dem Erscheinen der vorigen Auflage verflossenen Zeitraume die Anzahl der auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie gemachten neuen Erfahrungen eine nur geringe ist. Von diesen habe ich, dem in der vorigen Auflage verfolgten Principe gemäss, nur das wirklich Brauchbare und auch dieses erst nach sorgfältiger eigener Prüfung berücksichtigt.

Die Anzahl der Alkaloïde glaubte ich um einige vermehren zu müssen, um dem Vorwurfe der Unvollständigkeit zu begegnen. Bei diesem Capitel sind namentlich die schönen Arbeiten von Dragendorff vielfach benutzt worden. Weshalb ich mich nicht dazu habe entschliessen können, an die Stelle des Extractionsverfahrens mit Aether und Amylalkohol das von Dragendorff empfohlene complicirtere Verfahren zu setzen, darüber habe ich mich Seite 128 und 129 der Nachträge ausgesprochen.

Das Neue, womit die vierte Auflage bereichert wurde, ist derselben in der Form von Nachträgen hinzugefügt.

Es mag erwähnt werden, dass die vorige Auflage des Werkchens vom Professor G. E. Strohl in Strassburg ins Französische übertragen worden ist.

Möge diese neue Auflage der Ausmittelung der Gifte dieselbe wohlwollende Aufnahme finden, als die vorigen.

Braunschweig, im Juni 1870.

Robert Otto.

INHALT.

EINLEITUNG.

Die gerichtliche Chemie ist die analytische Chemie, angewandt zur Aufsuchung von Giften in gerichtlichen Fällen, also bei vermutheten oder erfolgten Vergiftungen, entweder Selbstvergiftungen (absichtlichen oder nicht absichtlichen), oder Vergiftungen Anderer.

Was Gegenstand der Untersuchung werden kann, lässt sich erschöpfend nicht angeben; die verschiedenartigsten Dinge können es sein. Am gewöhnlichsten sind es Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt; aber auch Blut, Harn, Organe, z. B. Leber, müssen nicht selten untersucht werden, um zu ermitteln, ob das Gift aus den ersten Wegen (Magen, Darmcanal) in das Blut übergegangen ist. In einem Falle entschied die Untersuchung eines Rostfleckens auf einem Ofen über Leben und Tod des Angeklagten. Reste von Substanzen, die zur Vergiftung dienten, kommen begreiflich ebenfalls vor. Sie finden sich namentlich fast immer bei Vergiftungen durch Verwechslung oder aus Unvorsichtigkeit, und bei Selbstvergiftungen, wenn kein Grund vorlag, diese zu verheimlichen. Aber auch bei Vergiftungen Anderer fehlen sie nicht häufig, ohngeachtet der Bemühungen, jede Spur des Giftes zu beseitigen und die Quelle desselben zu verstecken.

Ausser zur Aufsuchung von Giften wird der Chemiker auch benutzt, um zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidern, Fussböden, Erde, Messern, Beilen u. s. w. Blutflecken sind oder nicht.

Kann der Chemiker die zu untersuchenden Substanzen nicht persönlich von dem Gerichte in Empfang nehmen, so erhält er sie versiegelt und gehörig bezeichnet in passenden Gefässen oder Behältern.

Der chemischen Untersuchung geht stets die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung der Substanzen voran.

Sind verschiedenartige Dinge zur Untersuchung gegeben, so müssen sie einzeln untersucht werden, so z. B. die Speisen, das Erbrochene, der Magen- und Darm-Inhalt, die Organe u. s. w.

Sind keine sicheren Andeutungen über die Natur des Gifts vorhan-

den, so muss die chemische Untersuchung so ausgeführt werden, dass sie zu allen Giften führt. Fingerzeige auf die Natur des Gifts sind zwar erwünscht, dürfen aber nicht eine vorgefasste Meinung erwecken. In manchen Fällen verlangt der Richter nur die Untersuchung auf ein specielles Gift, was natürlich die Untersuchung vereinfacht.

Die Untersuchung muss von dem damit beauftragten Chemiker allein ausgeführt werden und er muss alle vorkommenden Operationen überwachen. Die Gegenwart von Physicats-Aerzten, welche bisweilen verlangt wird, hat keinen Nutzen, ist sogar lästig und nachtheilig. Wer vermag mit gehöriger Ruhe zu arbeiten, wenn eine Person zugegen ist, die nur Langeweile haben kann und die deshalb gespannt das Resultat herbeisehnt!

Niemandem, resp. keinem Unbefugten, darf der Zutritt in das Untersuchungslocal gestattet werden, besonders nicht, wenn der Chemiker sich nicht darin befindet. Im letzteren Falle muss das Local verschlossen sein und man muss die Gewissheit haben, dass es dann auch wirklich anderen Personen unzugänglich ist.

Die bei der Untersuchung zu benutzenden Utensilien und Apparate, eben so die Materialien und Reagentien, müssen vollkommen rein sein, oder doch die für den Zweck erforderliche Reinheit besitzen. Dass alle Utensilien neu seien, wie es von Manchen verlangt wird, ist nicht nöthig; warum soll man nicht einen schon gebrauchten, aber sorgfältig gereinigten Glastrichter benutzen!

Der Gang der Untersuchung wird Schritt für Schritt notirt, schliesslich in die passende Form gebracht. Nie lasse man sich verleiten, nach erlangtem Resultate etwas zur Ergänzung oder Ausschmückung hinzuzufügen. Dass bestätigende Versuche, wenn sie möglich, sogar geboten sind, versteht sich von selbst.

Die Beschreibung der äusseren Eigenschaften der Substanzen muss in dem Berichte der Art sein, dass sie dem Leser ein klares Bild giebt. Die Beschreibung des chemischen Ganges ist um so vorzüglicher, je übersichtlicher sie ist. Es genügt keineswegs, zu sagen, es sei dies oder jenes Gift gefunden worden, oder man habe kein Gift gefunden, die Untersuchung muss in allen Einzelheiten der Kritik vorgelegt werden.

Die gegen das Einschleppen von Giften während der Untersuchung getroffenen Vorsichtsmaassregeln müssen in dem Berichte ebenfalls speciell namhaft gemacht werden; allgemeine Redensarten reichen nicht aus. Es ist anzuführen, dass die Siegel unverletzt waren, dass kein Unbefugter in das Untersuchungslocal kam und kommen konnte; es ist zu sagen, wie man sich von der Reinheit der Materialien und Reagentien überzeugt hat, oder wie man deren Reinigung bewerkstelligte.

Der Vertheidiger eines Angeklagten darf, im Falle Gift gefunden wurde, keinen Anhaltspunkt haben, das Resultat der Untersuchung in irgend einer Weise anzufechten. Wird die Versäumniss einer Vorsichtsmaassregel nachgewiesen, so ist die Untersuchung nichts werth. Dass

man keine Vorsichtsmaassregel versäumt und mit der äussersten Sorgfalt arbeitet, dazu drängt auch schon das Gewissen [1]).

Kann es geschehen, und in der Regel ist es der Fall, so fügt man dem Berichte Beweismittel (*Corpora delicti*) bei, Präparate, an denen der Richter das Vorhandensein und die Natur des Gifts zu erkennen im Stande ist. Auch die Menge des Gifts bestimmt man, wenn möglich, der Richter legt grosses Gewicht auf diese Bestimmung.

Zu erwägen, ob aufgefundenes Gift auf andere Weise, als zum Zwecke des Giftmords, in die untersuchten Substanzen gekommen sein könne, überlässt der Chemiker dem Richter und Vertheidiger. Nur wenn Fragen in dieser Beziehung an ihn gestellt sind, hat er sich sachverständig darüber zu äussern. Ueberhaupt hüte sich der Chemiker, mehr zu sagen, als er gefragt ist; er halte sich streng an die gestellten Fragen, beantworte diese aber entscheidend, wenn irgend möglich. Fällt ihm etwas auf, was für die Sache von Bedeutung ist, oder ihm so scheint, so muss er es natürlich kundgeben, auch wenn es ausserhalb der Fragen liegt.

Einige Beispiele werden beweisen, dass giftige Substanzen in den Körper, in Speisen u. s. w. kommen können, ohne dass Vergiftung stattfand. In Steyermark giebt es sogenannte Arsenikesser, welche regelmässig weissen Arsenik nehmen, mit dem Zwecke, gesund und stark zu bleiben und sich vor Krankheiten zu schützen (Schäfer). Nach anhaltendem Gebrauche von Quecksilberpräparaten soll sich Quecksilber in vielen Theilen des Körpers finden. Antimon kann durch ein Brechmittel mit Brechweinstein in den Körper und in Erbrochenes kommen. Kupfer und Zinn sind sehr verbreitet; wir essen Kupfer täglich im Brote und in verzinnten Gefässen gekochte Speisen werden zinnhaltig.

Ein falscher Schluss, oder gar eine ungerechte Verurtheilung, aus dieser Ursache, sind nicht denkbar. Hat der gerichtliche Chemiker Antimon gefunden, so wird sicher nachgeforscht, ob es nicht von einem Brechmittel herrühre, das bei vermutheter Vergiftung gegeben wurde. Aus Spuren von Kupfer, Zinn, Blei, die in Speisen oder im Mageninhalte u. s. w. nachgewiesen sind, wird niemals ein Schluss auf Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle gemacht werden. Auch berücksichtige man, dass bei einer gerichtlichen Untersuchung das Aufgefundenwerden des Gifts nicht allein in Betracht kommt. Die chemische Untersuchung wird verlangt, wenn hinreichende Anzeichen einer Vergiftung vorliegen. Das gefundene Gift, in Gemeinschaft mit anderen beschwerenden Umständen, bedingen das verdammende Urtheil, wenn es sich um das Verbrechen des

---

[1]) Das Resultat einer von mir ausgeführten Untersuchung kostete einem Giftmörder das Leben; wie könnte ich ruhig sein, wenn ich nicht die festeste Ueberzeugung von der Richtigkeit des Resultats hätte! Man zeigte auf der Strasse mit den Fingern nach mir, Anderen berichtend, das ist Der, welcher den N. N. um den Kopf gebracht hat. Es ist nicht beneidenswerth, von der Vorsehung als rächendes Werkzeug benutzt zu werden, aber das Gefühl, dass die Wissenschaft, der ich angehöre, das Verbrechen an den Tag brachte, war doch ein erhebendes.

Giftmords handelt. Die Summe aller Indicien entscheidet. Niemand wird bestreiten, dass auf irgend eine zufällige Weise Arsenik auf einen Ofen kommen könne; in meiner Wohnung wurde z. B. das Schälchen mit arsenikalischem Fliegengifte sehr gewöhnlich auf den Ofen gestellt. Wenn aber Arsenik auf einem Ofen gefunden wird, auf welchem ein mit einem Tranke gefülltes Glas zersprang, das ein des Giftmords auf das Dringendste verdächtiges Individuum auf den Ofen stellte, so wird Niemand zweifeln, dass der Arsenik von dem Tranke herrühre [1]). Mit den

---

[1]) So in dem Dombrowsky'schen Vergiftungs-Processe, einer *cause célèbre*, welche in den neuen Pitaval aufgenommen ist. Es war durch die gerichtliche Untersuchung bis zur moralischen Gewissheit erwiesen, dass Dombrowsky seiner Frau am Montage fein zerriebenen Fliegenstein auf Leberwurst und Brot gegeben hatte; die Frau hatte die vergiftete Speise ausgebrochen, war heftig erkrankt, von dem Arzte als am Magen leidend behandelt und am Freitage als Reconvalescent entlassen worden. Am Sonnabende starb die Frau; in dem Magen wurden beträchtliche Mengen Fliegenstein gefunden und in den Taschen von Dombrowky's Schlafrocke fanden sich Spuren desselben feingepulverten Fliegensteins. Unmöglich konnte aber das in dem Körper gefundene Gift von dem am Montage gegebenen Gifte herrühren, seit dem Montage in dem Körper geblieben sein. Die Frau musste in der Nacht vom Freitage zum Sonnabende nochmals Arsenik erhalten haben. Sie hatte in dieser Nacht, auf Vorschrift des Arztes, als Getränk Sagoschleim mit Rothwein genossen; der Mann hatte den Trank bereitet, ihn von der Krankenwärterin versuchen lassen und dann im Nebenzimmer in ein Trinkglas gegossen. Die Krankenwärterin deponirte, dass das Getränk von der Frau, nachdem sie davon genossen, zurückgewiesen worden sei, weil es ihr Brennen verursache, dass deshalb das Glas nicht geleert worden. Am anderen Morgen habe Dombrowsky der Frau dringend empfohlen, den Rest des schönen Tranks zu nehmen, und da derselbe kalt geworden, habe er das Glas auf den geheizten Ofen gestellt. Das Glas sei aber zersprungen und der Ofen von Dombrowsky mit Papier ausgewischt worden. Während der Verhandlungen vor den Geschworenen beantragte der Vertheidiger des Dombrowsky die Untersuchung der Stelle des Ofens, wo das Glas zersprungen. Er hatte nämlich Dombrowsky darauf aufmerksam gemacht, es sei von der grössten Wichtigkeit, darzuthun, dass der von ihm zubereitete Sagoschleim kein Arsen enthalten habe, und gefragt, ob er die Untersuchung der Stelle des Ofens beantragen solle. Werde kein Arsen gefunden, so werde dies ausserordentlich zu seinem Gunsten reden, werde aber Arsen gefunden, so werde ihn die Untersuchung um den Hals bringen. Dombrowsky gab seine Zustimmung zu der Untersuchung, entweder weil er meinte, dass er den Ofen genügend abgewischt habe, oder weil er nicht glaubte, dass sich Arsen auf dem Ofen, der geheizt worden, nach einem Vierteljahre noch werde erkennen lassen. Der Präsident des Gerichtshofes richtete nun an die chemischen Sachverständigen die Frage, ob sich möglicherweise unter den obgewalteten Verhältnissen auf dem Ofen noch könne Arsen auffinden lassen. Drei Sachverständige verneinten die Frage; nur auf meine höchst entschiedene Versicherung, dass, wenn der fragliche Trank Arsen enthalten habe, die Chemie dasselbe auf dem Ofen nachweisen werde, verfügte der Gerichtshof die Untersuchung. Die Sachverständigen wurden nun von dem Untersuchungsrichter in das Dombrowsky'sche Haus geführt. Es zeigte sich auf dem untersten Kasten des eisernen Ofens ein Rostflecken, und es gelang mir sehr leicht, mittelst eines Messers etwa eine halbe Messerspitze voll Rost abzukratzen und mittelst eines Federbartes auf ein Stück Papier zu fegen. Der Rost wurde mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und in einen kleinen Apparat von Marsh gebracht. Es wurden so schöne Arsenflecken erhalten, dass ich dem Gerichtshofe und den Geschworenen sagen konnte, dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit nachgewiesen worden sei, und dass niemals Arsen mit grösserer Sicherheit werde nachgewiesen werden. Die Chemie hatte also in der langen Kette von Indicien das einzige noch fehlende Glied ergänzt und der ganze Verlauf der Vergiftung stand nunmehr klar vor den Augen. Die Geschworenen spra-

Blutflecken verhält es sich eben so; der Chemiker wird nur dann gefragt werden, ob Flecken auf den Kleidern eines Angeschuldigten Blutflecken sind, wenn andere Indicien darauf hinweisen, dass dieser der Mörder ist und nur in diesem Falle kann der Ausspruch, dass die Flecken Blutflecken sind, Gewicht haben.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen sollten nur tüchtigen Chemikern und Apothekern anvertraut werden. Das Wissen genügt hier durchaus nicht allein, das Können, die zweckmässige Art und Weise der Ausführung der Operationen, muss hinzukommen. Es hat viel für sich, dass in manchen Ländern besondere Chemiker und Apotheker zu diesen Untersuchungen verwandt werden. Bei dem jetzt so raschen Verkehre geht dies recht wohl; selbst im Sommer lassen sich Substanzen, die leicht in Fäulniss übergehen, haltbar versenden, wenn man in die Gefässe, in die sie gebracht sind, etwas Aether giebt und die Gefässe mit Blase oder Pergamentpapier verbindet. In Apotheken, wo man nicht weiss, ob jemals eine gerichtliche Untersuchung vorkommt, werden die dazu erforderlichen Apparate, Utensilien, Reagentien selten vorhanden sein [1]).

---

chen das Schuldig über Dombrowsky aus, ohngeachtet die Frage des Gerichtshofs: Ist nach den Grundsätzen der Chemie zu ermitteln, wie lange das in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen? Eventuell: Kann dasselbe nicht schon lange vor dem 15ten April dieses Jahres (Nacht vom Freitage zum Sonnabende; siehe oben) dahinein gekommen sein? von den chemischen Sachverständigen wie folgt beantwortet wurde: Nach den Grundsätzen der Chemie ist nicht zu ermitteln, wie lange das in der fraglichen Ofenröhre vorgefundene Arsenik bereits darin befindlich gewesen ist.

Ich habe im Winter $2^1/_2$ Gran Fliegenstein, mit Wasser zerrieben, auf die obere Platte des unteren eisernen Kastens eines Ofens im Arbeitszimmer des Laboratoriums giessen lassen, dann nach länger als 2 Monaten, während welcher der Ofen täglich und oft äusserst stark geheizt wurde, den Rost abkratzen und untersuchen lassen; und das Arsen wurde ebenfalls sogleich gefunden.

[1]) Meistens sind die Apotheker zu gerichtlich-chemischen Untersuchungen gern bereit, indess doch nicht immer. Ein Fall, wo ein Apotheker die Ausführung einer gerichtlich-chemischen Untersuchung geradezu verweigerte, weil er mit solchen schmierigen Untersuchungen nichts zu thun haben wollte, ist die Veranlassung gewesen, den concessionirten Apothekern des Herzogthums Braunschweig die Verpflichtung aufzuerlegen, dass sie dergleichen Untersuchungen anstellen, wenn sie dazu aufgefordert werden. Ich darf diese Untersuchungen nicht ausführen, weil die Medicinalbehörde, deren Mitglied ich bin, das Obergutachten abzugeben hat. Im praktischen Theile des Staatsexamens kommt eine gerichtlich-chemische Untersuchung vor.

DIE UNTERSUCHUNG.

Der chemischen Untersuchung geht, wie gesagt, die genaue Besichtigung, eventuell Durchsuchung voran. Bei Speisen giebt man an, woraus sie bestehen; bei Mageninhalt, Darminhalt, Erbrochenem, was sich darin erkennen lässt. Alles Auffallende, Fremdartige, ist besonders zu berücksichtigen, eventuell auszulesen. Wird z. B. in einem Mageninhalte Stechapfelsamen gefunden, so ist schon damit die Vergiftung durch diesen Samen constatirt. Geruch, Reaction sind zu beachten. Der Geruch der Blausäure, der sogenannte Bittermandelgeruch, ist sehr charakteristisch, nicht minder der Geruch des Phosphors. Alkohol (von geistigen Getränken) und Chloroform geben sich meistens auch durch den Geruch zu erkennen. Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, wenn sie sauer reagiren, gelinde erwärmt und geschüttelt oder gerührt werden. Ammoniak hindert das Leuchten, es zeigt sich also nicht in Massen, welche durch Fäulniss ammoniakalisch geworden sind. Ein Zusatz von Weinsäure, bis zur sauren Reaction, ruft das Leuchten wieder hervor.

Hat man Speisen, Contenta (Mageninhalt), Erbrochenes nur auf Arsen zu untersuchen, so mache man zunächst den folgenden Versuch. Man verdünne die fraglichen Massen in einem geräumigen Becherglase mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Breie, und rühre diesen mit einem Glasstabe mässig aber anhaltend um. Vorhandene Körnchen von weissem Arsenik senken sich dann zu Boden; man erkennt sie leicht am Rande des in der Mitte erhabenen Bodens des Glases. Da nämlich der in den Handel kommende gepulverte weisse Arsenik stets gröberes Pulver enthält, das sehr schwierig löslich ist, so finden sich bei Vergiftungen mit demselben fast stets solche Körnchen. Sie werden mit einer Pincette herausgeholt, nachdem man das Darüberstehende abgegossen, resp. vorsichtig abgeschlämmt hat.

Auch Fliegenstein (metallisches Arsen), der dem Publicum so leicht zugänglich ist und wegen seines Gehalts an arseniger Säure zu Vergiftungen dienen kann und gedient hat, wird hierbei erkannt. Die kleinen schwarzen oder braunschwarzen glänzenden Flittern oder Körner desselben senken sich leicht zu Boden.

Auf welche Weise constatirt wird, dass die so erhaltenen weissen oder dunklen Körnchen weisser Arsenik oder Fliegenstein sind, davon wird bei der Untersuchung auf metallische Gifte, speciell auf Arsen, die Rede sein.

In dem Falle, wo die Untersuchung von Speisen, Contentis u. dergl. nicht auf Arsen allein zu richten ist, wo die Frage auf Gifte im Allgemeinen, nicht auf ein specielles Gift gestellt wurde, stösst man nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure auf vorhandene Körnchen von weissem Arsenik oder Fliegenstein, wie sich später ergeben wird.

Es ist ein sehr glücklicher Umstand, dass bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit grosser Leichtigkeit ein Weg eingeschlagen werden kann, welcher zu allen Giften führt. Er muss natürlich eingeschlagen werden, wenn nicht die Untersuchung auf ein specielles Gift gefordert ist. Man untersucht zuerst auf Phosphor und Blausäure, hierauf auf giftige Alkaloide, schliesslich auf metallische Gifte [1]). Bei der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure kommt nichts in die zu untersuchenden Massen, was die Untersuchung auf Alkaloide beeinträchtigt, und bei der Untersuchung auf Alkaloide nichts, was für die Untersuchung auf metallische Gifte störend ist. Wie sich die Untersuchung abkürzt, wenn sie auf ein specielles Gift gerichtet werden soll, ergiebt sich von selbst.

Kann es irgend geschehen, so verwendet man nicht die ganze Menge der gegebenen Substanz zur Untersuchung, sondern behält etwas zurück, um eine fernere Untersuchung nicht unmöglich zu machen, wenn die erste Untersuchung verunglücken sollte. Bisweilen ist es auch möglich und zulässig, die Substanz für die Untersuchung auf verschiedene Gifte zu theilen.

Die kleinste Menge von Gift mit der grössten Gewissheit nachzuweisen, danach muss die gerichtliche Chemie streben. Für manche Gifte haben wir schon sehr empfindliche und charakteristische Erkennungsmittel, für andere fehlen solche noch. Die charakteristischen Reactionen muss man, begreiflich, zuerst hervorzurufen suchen, ist aber Material hinreichend vorhanden, so begnüge man sich mit diesen nicht. Das Motto: *Dum res permittunt circumstantes, superflua, si placet, non nocent, quum unum alterum firmet, sed plerumque pauca, rite selecta, scopo sufficiunt* (Torbern Bergmann), ist hier ganz am Platze.

Gegenversuche zu machen, versäume man nie; sie geben zu erkennen, ob man zweckentsprechend gearbeitet habe. Es gewährt in manchen Fällen grosse Beruhigung, neben der Untersuchung, die Untersuchung einer nicht vergifteten ähnlichen Substanz parallel gehen zu lassen, unter Anwendung derselben Materialien, Reagentien u. s. w.

---

[1]) Wer Arsen und Antimon nicht den Metallen zuzählt, der wird, begreiflich, sagen: schliesslich auf Arsen, Antimon und metallische Gifte.

Untersuchung auf Phosphor und Blausäure.

Seitdem phosphorhaltiger Mehlbrei ausgedehnte Anwendung erleidet zum Vertilgen von Ratten und Mäusen, und Streichzündhölzer allgemein im Gebrauch sind, kommen Vergiftungen mit Phosphor nicht selten vor. Dass die Vergiftung Anderer mit phosphorhaltigen Massen kaum je gelingen wird, muss Jedem klar sein, der den auffallenden widerwärtigen Geruch kennt, welchen der Phosphor den Speisen und Getränken ertheilt. Mir sind mehrere Fälle bekannt geworden, wo man versucht hatte, Phosphorbrei und die Masse von Reibzündhölzchen zum Giftmorde zu benutzen; der Geruch des vergifteten Caffees und der vergifteten Speisen riethen von dem Genusse ab. Das Streben der Medicinalpolizei, den weissen Arsenik als Rattengift durch Phosphorbrei zu verdrängen, erscheint völlig gerechtfertigt.

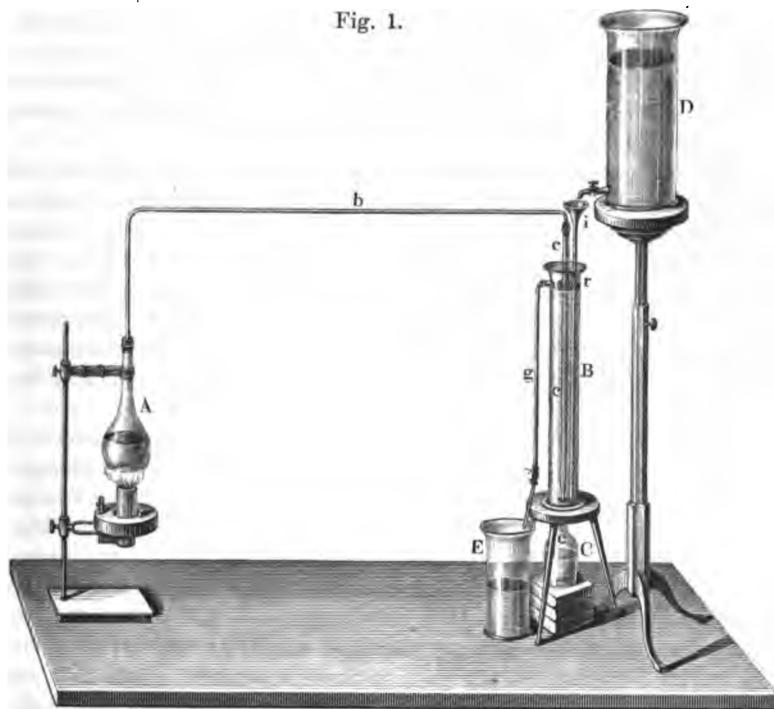
Die Blausäure ist dem Publicum zu schwierig zugänglich, als dass sie häufig zu Vergiftungen benutzt werden könnte. Vergiftungen Anderer durch Blausäure sind überdem nicht wohl ausführbar, wegen ihres starken Bittermandelgeruchs. Die Blausäure ist aber das Gift, was am gewöhnlichsten denen, die mit der Chemie vertraut sind, zu Selbstvergiftungen dient. Wie mancher alte Apothekergehülfe, den die Hoffnung auf bessere Zeiten verliess, hat seinem Leben damit ein Ende gemacht. Bei der jetzt so häufigen technischen Verwendung des Cyankaliums können Vergiftungen mit diesem, wie die Blausäure wirkenden Salze, vorkommen, und die Verwechslung des Cyaneisenkaliums (Blutlaugensalzes) mit Cyankalium hat auch schon Vergiftung veranlasst.

In blausäurehaltigen Massen (Mageninhalt) giebt sich die Blausäure durch den Geruch nur zu erkennen, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden ist und wenn nicht gleichzeitig andere stark riechende Substanzen zugegen sind. Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, wenn sie auch nur wenig Phosphor enthalten. Ich hebe nochmals hervor, dass sie nur dann beim Erwärmen und Bewegen leuchten, wenn sie sauer reagiren (Seite 6).

Mögen sich Phosphor und Blausäure durch den Geruch verrathen haben oder nicht, man operirt nun auf folgende Weise. Man giebt die

zu untersuchende Masse, verdünnt mit Wasser, wenn es erforderlich, und etwas sauer gemacht mit Weinsäure, in den kleinen Kolben *A* des Fig. 1 abgebildeten Apparats. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt

Fig. 1.



man in der Mündung des Kolbens das lange horizontale Ableitungsrohr *b*, das sich am Ende nach unten biegt und hier, durch einen Kork hindurch, in das senkrechte Kühlrohr *c c* des gläsernen Kühlapparats *B* tritt. Dieser Kühlapparat besteht aus einem Glascylinder *r* mit einer Oeffnung im Boden, worin das gläserne, unten spitzzulaufende Kühlrohr mittelst eines Korkes befestigt ist. Der Cylinder steht auf einem hölzernen, in der Mitte mit einem Loche versehenen Dreifusse. Aus dem Wasserbehälter *D* lässt man durch die lange Trichterröhre *i* kaltes Wasser in den Cylinder fliessen, während das warme Wasser oben, seitwärts, durch *g* abläuft. Unter das Kühlrohr wird die Flasche *C* gestellt; sie dient zur Aufnahme des Destillats.

Man erhitzt den Kolben, dass sein Inhalt zur Destillation kommt, wobei man die Flamme der Lampe sorgfältigst so regulirt, dass nicht Uebersteigen stattfindet. Um das Uebersteigen mit Sicherheit verhüten zu können, darf der Inhalt des Kolbens nicht zu dickflüssig sein. Ein Chlorcalciumbad, das anstatt der Lampenflamme empfohlen ist, um der

Gefahr des Anbrennens des Kolbeninhalts überhoben zu sein, lässt eine rasche Mässigung der Temperatur nicht zu. Ein vernünftiger Arbeiter kann die Flamme so reguliren, dass ihre Hitze die Hitze eines Chlorcalciumbades nicht übersteigt. Man lege ein Drahtnetz unter den Kolben.

Ist die zu untersuchende Masse, der Inhalt des Kolbens, phosphorhaltig, so bemerkt man während der Destillation, die in einem ganz dunklen Raume ausgeführt werden muss, da wo die Dämpfe oben in die Kühlröhre treten, fortwährend ein deutliches Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden Ring.

Dies ausgezeichnete Verfahren zur Auffindung des Phosphors rührt von Mitscherlich her. Die Masse von einigen Zündhölzchen reicht aus, um das Leuchten zu veranlassen. Man kann den Kolben lange erhitzen, ohne dass das Leuchten aufhört. Als bei einem Versuche Mitscherlich's die Destillation nach einer halben Stunde unterbrochen wurde, der Kolben hierauf 14 Tage lang offen hingestellt und dann die Destillation wiederholt wurde, zeigte sich immer noch das Leuchten. Die Masse enthielt in 5 Unzen $^1/_{40}$ Gran Phosphor, also $^1/_{100000}$ Phosphor, in 100 Grm. 1 Milligramm.

Am Boden der Flasche, in welcher sich das Destillat ansammelt, findet man Phosphorkügelchen, wenn die Menge des vorhandenen Phosphors nicht sehr gering ist. 5 Unzen einer Masse, welche $^1/_3$ Gran Phosphor enthielt (2 Centigrm. Phosphor in 150 Grm.), gaben so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hinreichte, um sie als Phosphor zu erkennen. Einen Theil kann man mit Alkohol abwaschen und auf ein Filter bringen; wenn dies an einem warmen Orte getrocknet wird, so schmilzt der Phosphor und entzündet sich. Ein anderer Theil wird dem Gerichte übergeben.

In dem Destillate ist phosphorige Säure enthalten. Giebt man demselben starkes Chlorwasser hinzu und concentrirt man es durch Eindampfen in einem Porzellanschälchen, so resultirt eine Lösung von Phosphorsäure, concentrirt genug, um die Reactionen dieser Säure zu zeigen. Auch Phosphorkügelchen werden auf diese Weise in Phosphorsäure verwandelt.

Man giebt von der entstandenen Lösung zu Molybdänflüssigkeit [1]), die sich in einer Glasröhre befindet und darin auf etwa 40° C. erwärmt worden ist; die Flüssigkeit färbt sich gelb und es scheidet sich allmälig der, die Phosphorsäure charakterisirende citrongelbe pulverige Niederschlag aus (phosphormolybdänsaures Ammon). Man erinnere sich, dass viel Phosphorsäure die Reaction nicht giebt; man setze also die fragliche Lösung tropfenweise, nach und nach, der Molybdänflüssigkeit zu.

Einen anderen Theil der Lösung macht man mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch und fügt dann einige Tropfen Magnesiaflüssigkeit [2])

---

[1]) 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung in 15 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. gegossen; nach längerem Stehen filtrirt.

[2]) 1 Thl. schwefelsaure Magnesia und 1 Thl. Salmiak gemeinschaftlich in 8 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit 4 Thln. Ammoniakflüssigkeit vermischt; nach einigen Tagen filtrirt.

hinzu; es entsteht der charakteristische, weisse, krystallinische Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia.

Durch vorstehende Reactionen ist das Vorhandensein von phosphoriger Säure und Phosphor im Destillate hinreichend erwiesen; von einer noch anderweitigen Prüfung desselben wird unten die Rede sein.

Wenn sich bei der Destillation das Leuchten nicht sogleich zeigt, so unterbreche man sie nicht. Enthält die zu untersuchende Masse, die Masse im Kolben, Alkohol (dieser kann z. B. durch geistige Getränke hineingekommen sein), so tritt das Leuchten nicht eher ein, als bis derselbe überdestillirt ist. Alkoholdampf verhindert nämlich das Leuchten. Ebenso hindert Aetherdampf das Leuchten; der Aether destillirt aber noch schneller als Alkohol über. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass sich vorhandener Aether in der zu untersuchenden Masse (er kann durch Medicamente hineingekommen, oder, um die Masse zu conserviren, zugesetzt sein) durch den Geruch zu erkennen geben wird. Auch Terpentinöldampf hindert das Leuchten und zwar fortwährend. Fettes Oel hindert es nicht; man kann deshalb bei der Destillation einige Tropfen davon zusetzen, um die Schaumbildung zu mässigen. Faules Blut hindert es ebenfalls nicht (Fresenius und Neubauer). Das Leuchten ist ein so schönes Erkennungsmittel, dass ich die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure, um es, nämlich die Oxydation des Phosphors, zu hindern, nicht empfehlen kann. Es ist gleichgültig, ob das Destillat Phosphor oder phosphorige Säure enthält. Dass das Destillat, wie angegeben, untersucht wird, auch wenn sich das Leuchten nicht zeigte, versteht sich von selbst.

Für alle Fälle ist es zweckmässig, das Destillat nicht in einer einzigen Vorlageflasche zu sammeln, sondern die Flasche, nachdem einige Drachmen oder eine entsprechende Anzahl von Grammen überdestillirt sind, gegen eine andere zu vertauschen. In diesem ersten Destillate lassen sich dann flüchtige riechende Körper, wie Alkohol, Aether, auch Chloroform, durch den Geruch erkennen, und hier ist auch die Blausäure zu suchen.

Die Blausäure kann mit eben so grosser Sicherheit nachgewiesen werden, wie der Phosphor. Sie geht, wie eben gesagt, bei der Destillation schon im Anfange zum grössten Theil über, und ist nicht zu wenig davon im Destillate enthalten, so kann das Destillat Bittermandelgeruch zeigen. Indess ist das Fehlen dieses Geruchs keineswegs ein Beweis, dass Blausäure nicht zugegen; der Geruch der Säure kann z. B. durch einen fauligen Geruch ganz verdeckt werden (R. Otto).

Um zu ermitteln, ob in dem Destillate Blausäure vorhanden, giebt man zu einem Theile desselben (des zuerst übergegangenen) in einem Probirgläschen einige Tropfen Kalilauge oder Natronlauge, setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und rührt tüchtig durch, so dass sich der entstandene Niederschlag dunkel färbt. Nunmehr fügt man tropfenweise

Salzsäure zu, bis zur sauren Reaction. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst, oder, wenn die Menge der Säure sehr gering ist, so entsteht eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Die Reaction ist eben so empfindlich, als charakteristisch. Wie sie zu Stande kommt, leuchtet ein. Beim Zusammentreffen von Blausäure, Kalilauge und Eisenvitriol bildet sich Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür), und rührt man tüchtig um, so verwandelt sich das überschüssige Eisenoxydulhydrat in Eisenoxydoxydulhydrat. Setzt man nun Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so fällt das Blutlaugensalz aus der entstandenen Eisenchloridlösung Berlinerblau. Man kann auch mit der Eisenvitriollösung zugleich ein wenig Eisenchloridlösung zugeben, oder mit der Salzsäure ein wenig davon zufügen. Ich rathe davon ab, die blausäurehaltige Flüssigkeit mit der Alkalilauge und dem Eisenvitriol zu erwärmen, um die Bildung von Blutlaugensalz zu fördern; der Niederschlag wird dann zu krystallinischem Eisenoxydoxydul, das sich beim Zusatz von Salzsäure nicht leicht löst.

Einen anderen Theil des Destillats vermischt man mit einigen Tropfen Schwefelammonium [1]), erwärmt das Gemisch und verdampft es in einem Porzellanschälchen, bei gelinder Wärme, bis es farblos geworden, oder auch bis zur Trockne. Der Rückstand, eventuell in Wasser gelöst, wird durch einen Tropfen Salzsäure schwach sauer gemacht und ein Tropfen Eisenchlorid hinzugegeben; es entsteht eine blutrothe Färbung, wenn Blausäure im Destillate enthalten war (Liebig).

Diese Probe gründet sich darauf, dass Blausäure durch Schwefelammonium in Rhodanammonium (Sulfocyanammonium, sulfocyansaures Ammonium) umgewandelt wird, das mit Eisenchlorid die Färbung giebt. Sie ist ebenfalls sehr empfindlich und hat das Gute, dass man dabei die blausäurehaltige Flüssigkeit concentriren kann.

Alle übrigen Erkennungsmittel der Blausäure stehen den genannten nach.

Lassaigne empfiehlt, dem Destillate (natürlich einem Theile) zuerst einige Tropfen Kalilauge, gleich darauf einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zuzusetzen und dann mit Salzsäure schwach anzusäuern. Kam Blausäure in dem Destillate vor, so bleibt jetzt weisses Kupfercyanür ungelöst; im Gegentheil löst sich der Niederschlag vollständig in Salzsäure, weil er dann nur aus Kupferoxydhydrat besteht. Jodwasserstoffsäure giebt eine ähnliche Reaction, ist aber leicht durch Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff und einen Tropfen rother Salpetersäure davon zu unterscheiden.

---

[1]) Man nennt so bekanntlich die Lösung von Ammoniumsulfuret oder Ammoniumsulfhydrat, welche resultirt, wenn man durch Ammoniakflüssigkeit anhaltend Schwefelwasserstoffgas leitet. Für manche Verwendungen, auch für die obige, ist es gut, ein wenig Schwefel darin zu lösen, so dass sie gelb wird, was sie übrigens bei längerem Aufbewahren von selbst wird.

Weil in dem Destillate Salzsäure enthalten sein kann, so lässt sich salpetersaures Silberoxyd nicht ohne Weiteres benutzen, um Blausäure in demselben nachzuweisen. Wenn man aber das Destillat aus einer kleinen Retorte über gepulverten Borax oder kohlensauren Kalk rectificirt, so erhält man ein von Salzsäure freies Destillat, in welchem salpetersaures Silberoxyd, durch Erzeugung eines weissen käsigen, am Lichte nicht dunkel werdenden Niederschlags das Vorhandensein von Blausäure darthut. Die Salzsäure, nicht aber die Blausäure, wird nämlich bei der Rectification von dem Borax oder kohlensaurem Kalke gebunden.

Hat man nur auf Blausäure zu untersuchen, nicht auf Phosphor Rücksicht zu nehmen, so ist begreiflich der oben abgebildete Destillationsapparat nicht durchaus erforderlich. Man kann die zu untersuchende Masse, mit Wasser bis zur Verflüssigung verdünnt und bis zur eben bemerkbaren sauren Reaction angesäuert, wenn sie nicht dünn genug für die Destillation ist und nicht schon sauer reagirt, in eine tubulirte Retorte geben, eine kleine mit Wasser ausgeschwenkte Vorlage vorlegen und einige Drachmen oder Grammen abdestilliren. Die Destillation geschieht dann zweckmässig aus dem Wasserbade oder Dampfbade. Der obige Destillirapparat, er ist ein stehender sogenannter Liebig'scher Kühlapparat, ist aber auch für den fraglichen Fall empfehlenswerth. Dass er in dem Falle durch einen gewöhnlichen kleinen Liebig'schen Kühlapparat, mit gläsernem Kühlrohre, ersetzt werden kann, liegt auf der Hand. Man verbindet dann ebenfalls den Kolben mittelst einer passend gebogenen Glasröhre und durchbohrter Körke mit dem Kühlrohre.

Unter Umständen kann es zweckmässig sein, die Untersuchung auf Blausäure, von der Untersuchung auf Phosphor zu trennen, nämlich zuerst die Destillation aus dem Wasserbade, behufs der Prüfung des Destillats auf Blausäure, und dann die Destillation in dem Mitscherlich'schen Apparate auszuführen.

Es ist der Fall denkbar, er wird aber in der Praxis wohl kaum je vorkommen, dass die zu destillirende Masse Blutlaugensalz, ein bekanntlich nicht giftiges Salz, enthielte. In diesem Falle würde ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat resultiren, aber der Schluss, dass eine Vergiftung mit Blausäure oder Cyankalium stattgefunden habe, falsch sein. Da man sich nun vor der Destillation sehr leicht vergewissern kann, dass Blutlaugensalz nicht vorhanden ist, so ist es immer rathsam, dies zu thun. Man giebt eine Probe der zu untersuchenden Masse, wenn nöthig mit Wasser angerührt, auf ein Filter, macht das Filtrat mit Salzsäure bemerkbar sauer und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung zu. Entsteht kein Niederschlag von Berlinerblau, so ist die Abwesenheit von Blutlaugensalz dargethan.

Nun ist auch noch der Fall denkbar, dass der fragliche Vorversuch die Gegenwart von Blutlaugensalz erwiesen hätte, dass aber neben diesem

zugleich Blausäure oder Cyankalium vorkäme; wie soll man operiren, um dies zu ermitteln?

Es wird gesagt, dass eine, Blutlaugensalz enthaltende Masse, wenn man sie durch eine schwache Säure nur sehr wenig sauer mache, bei der Destillation aus dem Wasserbade keine Blausäure gebe, sobald die Temperatur nicht über 40 bis 50° C. gesteigert werde. Nach Versuchen in meinem Laboratorio resultirt aber auch unter diesen Umständen ein blausäurehaltiges Destillat, wenn auch nicht gleich zu Anfang der Destillation. Ich kann es daher nicht für einen sichern Beweis des Vorhandenseins von Blausäure und Cyankalium neben Blutlaugensalz gelten lassen, wenn nach der Destillation in angegebener Weise sich Blausäure im Destillate befindet.

Macht man die zu destillirende Masse schwach sauer, neutralisirt man die Säure dann wieder mit reinem, gefälltem kohlensauren Kalke, giebt man von diesem noch einen Ueberschuss hinzu und destillirt man, bei etwa 50° C. (Thermometer in der Retorte), so enthält das Destillat nur dann Blausäure, wenn Blausäure oder Cyankalium neben Blutlaugensalz vorhanden war. Die beim Ansäuern aus dem Blutlaugensalze freigemachte sogenannte Ferrocyanwasserstoffsäure (Wasserstoffeisencyanür) wird nämlich durch den kohlensauren Kalk neutralisirt, gebunden, nicht aber die freie, oder aus dem Cyankalium frei gemachte Blausäure [1]). Kohlensaures Natron anstatt des kohlensauren Kalkes zu nehmen, ist unzulässig, da dies auch die Blausäure so bindet, dass im Anfange der Destillation nichts davon übergeht. Später wird das Destillat allerdings etwas blausäurehaltig, in Folge der Zersetzung von entstandenem Cyannatrium.

v. Pöllnitz erhielt in meinem Laboratorium auf folgende Weise ein ganz befriedigendes Resultat. Man giebt zu der, Blutlaugensalz enthaltenden Masse eine Lösung von neutralem Eisenchlorid, um aus dem Blutlaugensalze Berlinerblau zu fällen, macht hierauf die Masse mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch, säuert sie dann wieder sehr schwach mit Weinsäure an und destillirt sie aus dem Wasserbade. Blutlaugensalz giebt auf diese Weise kein blausäurehaltiges Destillat, weil das Berlinerblau nicht bei der Destillation zersetzt wird; war gleichzeitig Blausäure oder Cyankalium vorhanden, so resultirt ein blausäurehaltiges Destillat.

Für den kaum denkbaren Fall, dass, wenn Blutlaugensalz in der zu untersuchenden Masse vorhanden wäre, man auf Blausäure und Cyankalium und dann auch noch auf Phosphor zu untersuchen hätte, erscheint nach Vorigem der folgende Weg als der beste. Man säuert schwach an, setzt dann hinreichend kohlensauren Kalk zu und destillirt aus dem Wasserbade, bei 40 bis 50° C., eine kleine Menge ab. In diesem Destillate ist die Blausäure zu suchen. Der Rückstand von der Destillation wird wieder angesäuert und nun in dem Apparate von Mitscherlich destillirt (siehe oben).

[1]) Bei der Destillation über freiem Feuer kam etwas Blausäure ins Destillat Herbst).

Ehe Mitscherlich's Verfahren zur Auffindung des Phosphors bekannt war, wurde zu demselben Zwecke ein, von Lipowitz ersonnenes Verfahren benutzt. Es gründet sich darauf, dass Schwefel, wenn man ihn mit phosphorhaltigen Massen erhitzt, aus diesen den Phosphor aufnimmt und dass dieser in dem Schwefel leicht zu erkennen und nachzuweisen ist. Macht man den Versuch in einer Retorte, so riecht häufig das Uebergegangene nach Phosphor, und es lässt sich auch darin der Phosphor mit Sicherheit erkennen.

Man operirt, nach Lipowitz, auf folgende Weise. Die zu untersuchenden Massen werden mittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in eine Retorte gebracht. Man wirft dann einige Stückchen Schwefel ein und beginnt, nach lose angelegter Vorlage, die gut gekühlt wird, die Destillation. Nach ohngefähr halbstündigem Kochen unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird auf die Weise, wie es S. 10 angegeben, untersucht, nämlich mit Chlorwasser verdampft und die zurückbleibende Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft.

Der Rückstand von der Destillation wird, nach dem Erkalten, aus der Retorte gebracht, die Schwefelstückchen werden herausgelesen und abgespühlt. Erwärmt man dieselben in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, so leuchten sie, wenn sie Phosphor enthalten, und behandelt man dieselben mit rauchender Salpetersäure, so resultirt eine Flüssigkeit, in welcher sich die Phosphorsäure nachweisen lässt. Einige der Schwefelstückchen kann man in einem Glasröhrchen mit Wasser übergiessen, die Röhre verkorken und dem chemischen Gutachten beifügen. Bei längerem Aufbewahren geht zwar das Leuchtvermögen verloren, aber im Wasser ist doch die Phosphorsäure zu erkennen.

Lipowitz vermochte durch sein Verfahren $^1/_{140000}$ Phosphor in einer Speise mit Sicherheit nachzuweisen, und selbst wenn das Destillat keine Spur von phosphoriger Säure enthielt, liess sich der Phosphor in dem Schwefel noch auffinden.

Es ist wohl kaum nöthig darauf aufmerksam zu machen, dass sich auch dies Verfahren zur Auffindung des Phosphors mit der Untersuchung auf Blausäure verbinden lässt. Die Blausäure geht bei der Destillation zuerst über, man wechselt die Vorlage, sobald sie die zur Prüfung auf Blausäure erforderliche Menge Destillat enthält.

Mulder schlägt vor, das Verfahren von Lipowitz mit dem von Mitscherlich zu verbinden. Man soll nach ihm die Masse in einem langhalsigen Kolben im Wasserbade bei 50° C. mit rundlichen Stückchen Schwefel digeriren (unter öfterem Bewegen, O.) und dann die Schwefelstückchen in dem Apparate von Mitscherlich behandeln, also mit Wasser in dem Kolben des Apparats erhitzen. Für das Zweckmässigste hält er, in die auf Phosphor zu untersuchende Masse weichen Schwefel, an dünnen Platindrähten befestigt, zu bringen, diese von Zeit zu Zeit herauszunehmen und den Schwefel durch Erwärmen in einem Porzellanschälchen, im Wasserbade, auf Phosphorgehalt zu untersuchen. Es ist klar, dass die

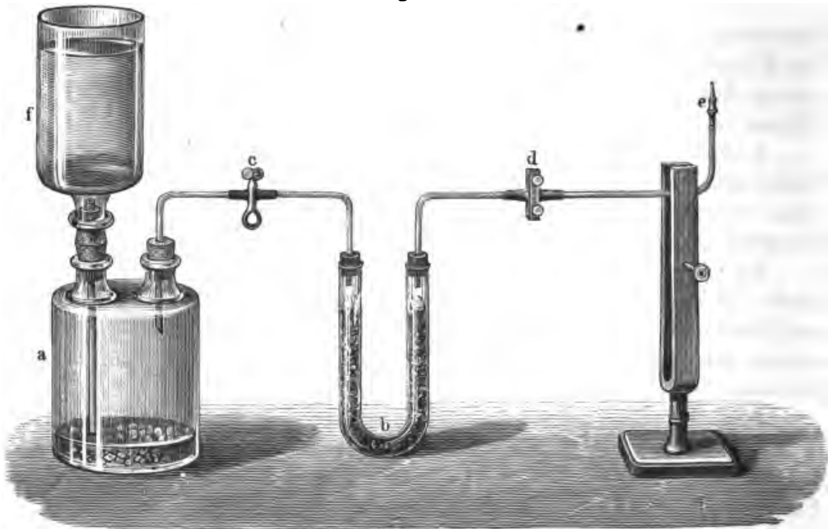
Digestion mit Schwefel in einer Retorte vorgenommen werden muss, wenn man zugleich auf Blausäure untersuchen will.

In neuerer Zeit hat ein von Dussard und Blondlot aufgefundenes Verfahren, sehr kleine Mengen von Phosphor nachzuweisen, viel Aufsehen erregt. Giebt man nämlich in einen Entwicklungs-Apparat, der Wasserstoffgas liefert und aus welchem das Gas durch eine mit Platinspitze versehene Röhre ausströmt und angezündet mit farbloser Flamme verbrennt, ein wenig Phosphor, oder ein wenig von gewissen Phosphorverbindungen, z. B. phosphorige Säure, Phosphorsilber, so erhält die Wasserstoffgasflamme im Inneren einen prächtig grünen Kegel und drückt man ein Porzellanschälchen in die Flamme, so schimmert diese smaragdgrün.

Zum Gelingen des Versuchs ist die Platinspitze (sie kann einem Löthrohre entnommen werden) unerlässlich; von Glas erhält die Flamme die gelbe Färbung, welche Natriumverbindungen ihr ertheilen. Unterhalb der Spitze muss die Röhre gekühlt werden; man umwickelt sie mit Baumwolle oder Papier und befeuchtet diese. Die Färbung ist nur im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte deutlich sichtbar.

Fresenius und Neubauer empfehlen für den Versuch den Fig. 2 abgebildeten, mit dem von Blondlot vorgeschlagenen Apparate

Fig. 2.



wesentlich übereinstimmenden Apparat. Die zweihalsige Entwicklungsflasche *a*, in welche reines Zink, gekörnt oder in zerbrochenen Stangen, gegeben ist, steht mittelst eines durchbohrten Pfropfens (am besten von Kautschuk) mit dem Reservoir *f* (einer Flasche, deren Boden abgesprengt ist) in Verbindung. Ehe man in der zweiten Mündung der

Entwicklungsflasche die Gasableitungsröhre befestigt, giesst man verdünnte Schwefelsäure in die Flasche. Nachdem die Ableitungsröhre aufgesetzt ist, wird mit derselben der übrige Theil des Apparats, nämlich die U-förmige Röhre *b* und die Ausströmröhre *d e* verbunden. Die U-förmige Röhre enthält Bimssteinstücken, welche mit concentrirter Kalilauge befeuchtet sind, um eventuell Schwefelwasserstoffgas zurückzuhalten. Der Quetschhahn *c* ist ein gewöhnlicher, der Quetschhahn *d* ein Schrauben-Quetschhahn. Die Spitze *e* der Röhre ist, wie oben gesagt, von Platin und wird durch befeuchtete Baumwolle gekühlt.

Hat die Gasentwicklung, bei geöffnetem Quetschhahne, kurze Zeit gedauert, so schliesst man den Quetschhahn *d*, bis die Flüssigkeit aus der Flasche *a* in das Reservoir *f* getrieben ist. Dann schraubt man *d* zu, öffnet *c* und regulirt nun *d* durch Aufschrauben so, dass das ausströmende Gas eine passende Flamme giebt. Erscheint die Flamme an einem dunklen Orte farblos und zeigt sich kein grünes Leuchten, wenn man Porzellan in dieselbe hält, sie durch Porzellan abkühlt, so ist das Wasserstoffgas rein. Man wiederholt zweckmässig den Versuch noch einmal, das heisst, lässt noch einmal die Flasche *a* mit Gas sich füllen und das Gas ausströmen.

Die auf Phosphor zu untersuchenden Massen unmittelbar in das Gasentwicklungsgefäss zu bringen, ist unzulässig. Abgesehen davon, dass eine weitere Untersuchung derselben kaum noch möglich wäre, und dass die Gasentwicklung unter starkem Schäumen erfolgen würde, verhindern viele organische Stoffe das Auftreten der Färbung der Flamme. Vortrefflich geeignet ist das bei Mitscherlich's Verfahren erhaltene Destillat, nur muss es frei sein von Alkohol und Aether, weil diese die Grünfärbung der Flamme ebenfalls hindern. Eventuell muss man also von dem Theile des Destillats verwenden, der in einer späteren Periode der Destillation übergegangen ist. Man giesst das Destillat in *f* und spühlt es sorgfältig nach *a*. Dann lässt man *a* sich mit Gas füllen, natürlich bei geschlossenem Quetschhahn *c*, öffnet hierauf diesen und zündet das Gas an. Ist die erste Füllung für den Versuch verbraucht, so schliesst man den Quetschhahn, damit sich von Neuem Gas in *a* ansammle. Das Destillat, welches Fresenius und Neubauer aus einem Gemische von 200 Grm. Wasser und faulendem Blute, dem 1 Milligramm Phosphor zugesetzt war, erhielten, ertheilte dem Gase von zwei Füllungen der Entwicklungsflasche, zu 400 CC., die Eigenschaft, die Phosphorreaction ganz intensiv zu geben, und selbst nach der dritten Füllung war die Reaction noch deutlich.

Sehr schön wird die fragliche Reaction durch Phosphorsilber hervorgerufen und da ein Gas, welches Phosphordampf enthält, aus einer Lösung von salpetersaurem Silber Phosphorsilber fällt (es entsteht auch Phosphorsäure), so hat man darauf das folgende Verfahren zur Nachweisung des Phosphors gegründet.

Man giebt die zu untersuchenden, wenn nöthig verdünnten Sub-

stanzen, angesäuert, in einen Kolben und schliesst diesen mit einem Korke, durch welchen eine bis auf den Boden des Kolbens hinabreichende Zuleitungsröhre und eine Ableitungsröhre hindurchgehen. Die erstere wird mit einem Apparate, der Kohlensäuregas liefert, in Verbindung gesetzt [1]), die letztere mit zwei U-förmigen Röhren, oder einem Kugelapparate, welche neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd enthalten. — Ist die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäuregas verdrängt, so erwärmt man ihn im Wasserbade und setzt das Durchleiten des Kohlensäuregases stundenlang fort. Vorhandener Phosphor verdampft unoxydirt in dem Gasstrome und scheidet aus der Silberlösung schwarzes Phosphorsilber ab. Die Entstehung eines schwarzen Niederschlags beweist begreiflich noch nicht das Vorhandensein von Phosphor, der Niederschlag kann durch andere reducirende Stoffe, oder durch Schwefelwasserstoff, veranlasst sein. Man sammelt denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus, spühlt ihn mit Wasser in das Reservoir *f* des obigen Apparats (Fig. 2), sorgt dafür, dass er in die Entwicklungsflasche *a* gelange und operirt überhaupt so, wie es oben für das Destillat von Mitscherlich's Verfahren angegeben ist. Die kleinste Spur von Phosphorsilber, welche sich in dem schwarzen Niederschlage befindet, ruft die grüne Färbung der Wasserstoffgasflamme hervor.

Die Wirkung des Phosphordampfs auf salpetersaures Silber kann recht gut zu einer vorläufigen Prüfung auf Phosphor benutzt werden. Man bringt die zu untersuchende Masse in einen Kolben und befestigt in der Mündung des Kolbens, mittelst des Korkes, zwei Papierstreifen, von denen der eine mit Silbersalzlösung, der andere mit Bleisalzlösung (am besten alkalischer) getränkt oder bestrichen ist. Wird der mit Silberlösung imprägnirte Streifen nicht geschwärzt, wenn man den Kolben gelinde erwärmt, so ist in der Masse sicher kein freier Phosphor vorhanden; wird er geschwärzt, so kann freier Phosphor vorhanden sein, die Schwärzung aber auch von Schwefelwasserstoff herrühren. Ob letzteres der Fall, zeigt der mit Bleisalzlösung imprägnirte Streifen, der dann ebenfalls geschwärzt ist (Scheerer) [2]).

Nach der Untersuchung auf Phosphor und Blausäure finden sich Körnchen von weissem Arsenik, oder von Fliegenstein, welche eventuell in den untersuchten Massen vorhanden waren, unverändert. Sie liegen am Boden des Kolbens oder der Retorte und werden gesammelt (Seite 7).

---

[1]) Der oben, Fig. 2, abgebildete Gasentwicklungsapparat, natürlich bis *c*, kann dazu benutzt werden.

[2]) Ich habe in einem Falle, wo sich mehrere Streichzündhölzchen in einem Theeaufgusse befanden, weder ein Leuchten bemerken können, noch bestimmt sagen können, dass der Aufguss den Geruch nach Phosphor zeige, — der Aufguss war nämlich in Gährung übergegangen und der Phosphorgeruch wurde durch eine grosse Menge Zimmtstangen verdeckt —, aber das mit Silberlösung bestrichene Papier gab in wenigen Minuten die Reaction (R. Otto).

Untersuchung auf Alkaloide.

Vergiftungen durch giftige Alkaloide kommen nicht häufig vor, theils weil diese Gifte dem grösseren Publicum wenig bekannt und schwierig zugänglich sind, theils weil Diejenigen, die ihre Wirkungen kennen und denen sie zu Gebote stehen, sie in der Regel nicht zur Selbstvergiftung benutzen. Diesen ist nämlich auch die Blausäure zur Hand, oder sie können sich dies Gift verschaffen, das den Tod schneller und unter geringeren Martern herbeiführt. In dem Falle, wo daran gelegen ist, den Verdacht einer Selbstvergiftung nicht aufkommen zu lassen oder es doch höchst schwierig, wenn nicht unmöglich zu machen, eine Selbstvergiftung zu constatiren (Lebensversicherung!), sind diejenigen Alkaloide ganz an ihrem Platze, deren sichere Nachweisung dem Chemiker kaum gelingt. Diese Alkaloide sind deshalb auch höchst gefährliche Waffen für das Verbrechen des Giftmordes und würden noch weit gefährlichere sein, wenn ihr Geschmack nicht oft die Anwendung erschwerte. Was vorstehend für die Alkaloide gesagt ist, gilt auch für diejenigen Pflanzenstoffe, welche, obgleich keine Alkaloide, doch hinsichtlich ihrer Wirkung den giftigen Alkaloiden gleichen, so für das Pikrotoxin und das Digitalin, wie es jetzt in den Handel kommt.

Mit den Präparaten aus Pflanzensubstanzen, welche ihre giftige Wirkung Alkaloiden oder den genannten, ähnlich wirkenden Stoffen verdanken, verhält es sich im Allgemeinen nicht anders; sie sind zu wenig gekannt, zu schwierig zugänglich und der Geschmack ist meistens noch auffallender.

Dass aber die Aufsuchung der fraglichen Gifte Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchung werden kann, dafür giebt es hinreichende Beweise. Man erinnere sich, dass ein englischer Arzt Strychnin, ein französischer Digitalin, ein deutscher Coniin zum Verbrechen des Giftmordes benutzte. In Berlin starben vier Personen an dem Genusse von *Tinctura Colchici*, die sie aus dem Hause eines Arztes gestohlen und für bitteren Branntwein gehalten hatten. Hier in Braunschweig mischte ein Dienstmädchen Krähenaugenpulver (*Pulvis nucum vomicarum*) der Sauce bei, die zum Aufwärmen von Rinderbraten diente; natürlich blieb es

nur bei dem Versuche der Vergiftung, da der bittere Geschmack des Bratens es unmöglich machte, ihn zu verspeisen. In Folge einer Wette wurde von einem Knaben Tabackssauce getrunken und dadurch Vergiftung herbeigeführt.

Es ist wahr, dass wir für die meisten giftigen Alkaloide, in reinem Zustande, höchst charakteristische chemische Erkennungsmittel besitzen, nicht weniger charakteristische als für die Blausäure, für Phosphor und andere anorganische Gifte — ich werde unten den Beweis dafür liefern — aber die Abscheidung höchst kleiner Mengen derselben aus Speisen, Contentis u. s. w., in möglichst reinem Zustande, erfordert einen sachkundigen, verständigen Arbeiter. Die Abscheidung in möglichst reinem Zustande ist aber durchaus nothwendig, weil eine, oft sehr geringe Beimengung anderer Stoffe, die Erkennungsmittel trügerisch machen kann. Die erfolgreiche Prüfung mit den Erkennungsmitteln gelingt nur einer Hand, welche geübt ist, mit kleinsten Mengen Substanz zu arbeiten.

Zur Ermittlung der giftigen Wirkung des abgeschiedenen organischen Gifts, die begreiflich von der grössten Wichtigkeit ist, genügt gewöhnlich die bei der Untersuchung resultirende Menge nicht, und in Bezug auf das allgemeine chemische Verhalten gleichen sich die Alkaloide.

Für das Atropin kommt die pupillenerweiternde Wirkung zu statten; für Pikrotoxin und Digitalin, dass sie sich bei der Untersuchung an einem anderen Orte finden, als die Alkaloide, das Colchicin ausgenommen.

In der Regel ist die Lage der Dinge bei Vergiftungen mit unseren fraglichen Giften der Art, dass über die Natur des Gifts schon vor der chemischen Untersuchung ein Zweifel nicht obwaltet, und die chemische Untersuchung hat dann nur darzuthun, dass das Gift im Körper u. s. w. wirklich vorhanden war. Deshalb ist die chemische Untersuchung hier oft mehr von wissenschaftlichem Interesse als von praktischer Bedeutung. In der *Affaire* Bocarmé (Belgien) wusste man, dass der Mörder (Graf Bocarmé) sich mit der Bereitung von Nicotin befasst hatte — er hatte Chemie studirt, um die Darstellung des Alkaloids zu lernen — und, wenn ich nicht irre, wurde auch noch von dem Gifte in einer Flasche gefunden. Das Gift war gewaltsam eingegossen worden. Die oben erwähnte Vergiftung durch *Tinctura Colchici* war ebenfalls schon vor der chemischen Untersuchung so gut wie zweifellos erwiesen; bei dem Versuche der Vergiftung mit Krähenaugen wurden Ueberreste des Pulvers gefunden und Körnchen des Pulvers in der Speise erkannt. Kommen Vergiftungen durch Verwechslungen vor, so fehlt es an Fingerzeigen dafür nicht, und ist meistens noch von dem Gifte vorhanden oder wird es in Substanz in dem Magen u. s. w. angetroffen. Hierher gehören z. B. die Verwechslungen des Schierlings (*Conium maculatum*) mit Petersilie, des Bilsenkrautsamens (*Semen Hyoscyami*) mit Petersiliensamen, der Wurzel des Wasserschierlings (*Cicuta virosa*) mit Selleriewurzel, der Beeren der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) mit unschuldigen Beeren.

Die Abscheidung des Gifts in möglichst reinem Zustande ist, wie oben angedeutet, die Aufgabe, welche die Chemie in unserem Falle zunächst zu lösen hat, dann muss, wenn irgend möglich, ermittelt werden, welches Gift vorliegt.

Für die Abscheidung kommen die folgenden Eigenschaften und das folgende Verhalten in Betracht.

Die Alkaloide sind entweder flüssig und dann flüchtig, mit Wasser destillirbar, so das Nicotin und Coniin, oder sie sind starr und dann nicht flüchtig, in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes, so Morphin, Strychnin, Veratrin, Atropin u. s. w. Auch Digitalin und Pikrotoxin sind nicht flüchtig.

Wasser wirkt auf die meisten Alkaloide nur wenig lösend; aber einige werden sogar von kaltem Wasser leicht gelöst (Colchicin).

Von Alkohol (auch starkem Weingeist) und von Amylalkohol werden alle Alkaloide gelöst, namentlich in der Wärme.

In Aether sind einige Alkaloide reichlich, andere nur in geringer Menge löslich; krystallinisches Morphin ist so gut wie unlöslich.

Die Salze der Alkaloide sind zum Theil in Wasser sehr löslich, zum Theil wenig löslich oder fast unlöslich. Die wenig löslichen, oder fast unlöslichen, werden aber mit Leichtigkeit von säurehaltigem Wasser gelöst, zu sauren Salzen.

Alkalische Basen und kohlensaure Alkalien machen das Alkaloid aus den Salzen und deren wässerigen Lösungen frei, fällen gewöhnlich aus den letzteren das Alkaloid; das abgeschiedene Morphin wird aber von Natronlauge oder Kalilauge wieder gelöst.

Schüttelt man die alkalisch gemachte wässerige Lösung eines Alkaloidsalzes mit Amylalkohol, so wird das Alkaloid von diesem aufgenommen, und diese Lösung trennt sich von der wässerigen Flüssigkeit. Auch Aether nimmt aus der alkalischen Lösung die Alkaloide auf, mit Ausnahme des Morphins, das nur unter gewissen Umständen in den Aether übergeht.

Alkohol und Weingeist lösen die Alkaloidsalze; dadurch ist eine Trennung derselben von den in Alkohol und Weingeist unlöslichen Ammoniumsalzen und, begreiflich, auch von anderen Salzen zu ermöglichen.

Amylalkohol und Aether lösen die Alkaloidsalze nicht. Man kann einem Alkaloidsalze, oder einer wässerigen (sauren) Lösung desselben, durch Behandeln oder Schütteln mit Aether, oder Amylalkohol, Stoffe entziehen, die in diesen löslich sind, und schüttelt man die Lösung eines Alkaloids in Amylalkohol oder Aether, mit säurehaltigem Wasser, so entsteht, eine saure wässerige Lösung von Alkaloidsalz unter dem Amylalkohol oder Aether und diese halten die in ihnen löslichen Stoffe zurück. Von diesem Verhalten macht das Colchicin eine Ausnahme, es geht aus saurer Lösung in Aether über (siehe unten Colchicin).

Beim Verdampfen oder Verdunsten der Aether-, Weingeist-, Amylalkohol-Lösungen der Alkaloide bleiben die letzteren zurück, krystallisirt, wenn sie leicht krystallisiren.

Wie die Alkaloide gegen Lösungsmittel sich im Allgemeinen übereinstimmend verhalten, so zeigen sie auch gleiches Verhalten gegen manche Reagentien.

Die wässerigen, eventuell durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloidsalze, eben so die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst, geben, mit seltenen Ausnahmen, sämmtlich die folgenden Reactionen.

Gerbestofflösung (Lösung von Tannin, Gerbsäurelösung) bringt darin einen weissen oder gelblichen flockigen Niederschlag hervor. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine Fällung.

Jodlösung (Lösung von Jod in Jodkaliumlösung[1]) bewirkt eine braune (verschieden dunkle) Fällung.

Platinchloridlösung (neutrale) erzeugt einen gelben, oft körnig krystallinischen, dem Platinsalmiak ähnlichen Niederschlag.

Goldchloridlösung (neutrale) einen ähnlichen, oder flockigen, meist heller gelben Niederschlag.

Was nun die charakteristischen, die unterscheidenden Eigenschaften und Erkennungsmittel der einzelnen verschiedenen Alkaloide betrifft, so lässt sich darüber das Folgende sagen. Man wird es nicht tadeln, dass ich das Verhalten, welches dieselben mit anderen Alkaloiden theilen, aber mit besonderer Rücksicht auf das betreffende Alkaloid, wiederhole.

Das Nicotin ist eine ölige farblose, an der Luft bald gelb werdende Flüssigkeit von schwachem Geruche. Man sagt wohl, dass es nach Taback rieche, aber was nennt man Tabacksgeruch? mir hat der Geruch desselben, namentlich in verdünntem Zustande, stets etwas ätherartiges. Der Geschmack ist brennend scharf.

Es wird leicht von Aether und Weingeist gelöst und auch von Wasser ziemlich leicht aufgenommen. Die weingeistige Lösung färbt Curcumapapier braun.

Es geht bei der Destillation mit Wasser über; für sich destillirt, wird es zum Theil zersetzt.

Mit den Säuren bildet das Nicotin Salze, welche nicht flüchtig sind, von Wasser (eventuell angesäuertem) und von Weingeist, nicht von Aether (und Amylalkohol) gelöst werden. Schüttelt man die Lösung derselben mit Natronlauge und Aether, so geht das freigemachte Alkaloid in den Aether über und bleibt beim Verdunsten der Aetherlösung als ölige Tropfen zurück. Es ist zweckmässig, das Verdunsten an einer warmen Stelle vorgehen zu lassen, z. B. das Schälchen mit der Lösung auf einen warmen Ziegelstein zu stellen[2]). Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verdichtet sich Wasser in Folge der Verdunstungskälte; es

---

[1]) Man löst einige Körnchen Jodkalium in Wasser und setzt ein wenig Jod zu, so dass eine braune Lösung entsteht.

[2]) Man erinnere sich dabei, dass der Aether schon bei 35° C. siedet und dass das Verdunsten unterhalb des Siedepunkts erfolgen muss.

bleibt eine wässerige Flüssigkeit, in welcher ölige Tropfen schwimmen. Man kann auch der Aetherlösung vor dem Verdunsten etwas geschmolzenes Chlorcalcium in Stücken zusetzen, um dem Aether das aufgenommene Wasser zu entziehen.

Destillirt man die Salze mit Natronlauge, so resultirt ein nicotinhaltiges Destillat. Man thut wohl, dem Rückstande, wenn er sehr concentrirt geworden, etwas Wasser zuzusetzen und wieder zu destilliren, um die ganze Menge des Nicotins in das Destillat zu bringen.

Neutralisirt man ein nicotinhaltiges Destillat mit Oxalsäure, so verschwindet der Geruch und verdampft man, so bleibt oxalsaures Nicotin zurück, neben oxalsaurem Ammon, wenn Ammoniak gleichzeitig im Destillate sich befand, was gewöhnlich der Fall. Alkohol löst das oxalsaure Nicotin, lässt das oxalsaure Ammon ungelöst (Trennung von Ammon). Bei dem Verdampfen der weingeistigen Lösung erhält man das oxalsaure Nicotin.

Wird zur Neutralisation eines nicotinhaltigen Destillats eine andere Säure als Oxalsäure genommen, z. B. Weinsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, so resultirt natürlich das betreffende Salz beim Verdampfen, aber bei der Anwendung von Schwefelsäure kann Verkohlung stattfinden, wenn ein Ueberschuss der Säure vorhanden.

Löst man ein Nicotinsalz in Wasser, so bleibt beigemengtes Fett zurück; auch durch Auswaschen mit Aether (oder Amylalkohol) lässt sich dies entfernen.

Gegen Reagentien verhalten sich Nicotin und Nicotinsalze wie folgt. Goldchlorid bringt in wässeriger Nicotinlösung einen röthlichgelben, im Ueberschuss von Nicotin leicht löslichen Niederschlag hervor. — Platinchlorid einen gelben Niederschlag; das Nicotin muss hierzu natürlich völlig frei sein von Ammoniak, also durch hinreichend langes Erwärmen oder durch Auflösen eines Salzes in Weingeist davon befreit sein. — Die Nicotinlösung fällt neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd, Kobaltchlorür und viele andere Metallsalze. — Giebt man zu Nicotinlösung Jodlösung, so entsteht erst ein gelber Niederschlag, der nach einiger Zeit verschwindet; auf grösseren Zusatz von Jodlösung scheidet sich ein starker kermesbrauner Niederschlag aus (Ammoniak entfärbt Jodlösung). — Gerbstofflösung erzeugt mit Nicotinlösung einen starken weissen Niederschlag.

Eine Lösung von salzsaurem Nicotin giebt mit Platinchlorid einen röthlichgelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen, in Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag von Nicotin-Platinchlorid. Aus einer verdünnten Lösung schiessen ziemlich grosse Prismen an. War das Nicotin ammoniakhaltig, so bildet sich unter den erwähnten Umständen sogleich Platinsalmiak; nach raschem Abfiltriren desselben entsteht dann allmälig die erwähnte Verbindung.

Goldchlorid fällt die Lösung der Nicotinsalze gelb, flockig, in Salzsäure schwer löslich; Jodlösung kermesbraun; Gerbstofflösung schwach weisslich.

Das Nicotin ist durch seine Flüchtigkeit besonders charakterisirt, deshalb nur mit dem Coniin zu verwechseln, das sich aber durch den Geruch, geringere Löslichkeit in Wasser u. s. w. davon unterscheidet [1]).

Das Coniin ist, wie das Nicotin, eine ölige, farblose, an der Luft gelb werdende Flüssigkeit. Sein Geruch ist widrig, betäubend, man sagt mäuseharnähnlich, weit stärker und auffallender als der des Nicotins; der Geschmack ist scharf, widrig.

Es wird von Weingeist und Aether leicht gelöst, aber von Wasser in weit geringerer Menge aufgenommen als das Nicotin. Beim Schütteln mit nicht zu viel Wasser zertheilt es sich deshalb in Tröpfchen und kommt als eine ölige Haut auf die Oberfläche, und zersetzt man die nicht zu verdünnte Lösung eines seiner Salze mit Natronlauge, so wird die Flüssigkeit milchicht trübe, indem sich das Coniin wie ein ätherisches Oel, in Tröpfchen ausscheidet, die beim ruhigen Stehen zu einer öligen Schicht an der Oberfläche zusammenlaufen.

Die klare wässerige Lösung des Coniins trübt sich schon bei gelindem Erwärmen. Dadurch unterscheidet sich das Alkaloid wesentlich vom Nicotin. Selbst wenn die Lösung nicht ganz klar ist, bemerkt man beim Erwärmen die eintretende starke Trübung ganz deutlich.

Beim freiwilligen Verdunsten seiner Aetherlösung bleibt es als ölige Tropfen zurück, gelblich gefärbt.

Streicht man seine weingeistige Lösung auf Curcumapapier, so entsteht eine bleibende starke Bräunung, die sich ins Purpurrothe zieht.

Es coagulirt das Eiweiss in einer Eiweisslösung. So wird wenigstens behauptet; ich bin zweifelhaft, ob nicht die Trübung durch das Wasser der Lösung bewirkt wird.

Mit Wasser und Säuren zusammengebracht, bildet das Coniin Salze, indem der starke Geruch des Alkaloids verschwindet. Die Lösungen der Salze färben sich beim Verdampfen, selbst in gelinder Wärme, bräunlich, und der Rückstand enthält etwas Ammonsalz. Sind stärkere Säuren im Ueberschusse vorhanden, namentlich Schwefelsäure, so wirkt dieser Ueberschuss zerstörend. In Wasser (eventuell saurem) und in Weingeist sind die Salze leicht löslich, von Aether werden sie nicht gelöst oder doch nur in sehr geringer Menge. Nach einer Angabe soll schwefelsaures Coniin in Aether etwas löslich sein.

Aus den Lösungen der Salze wird das Alkaloid durch Natronlauge in Freiheit gesetzt; es zeigt sich der charakteristische Geruch desselben. Beim Schütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether nimmt dieser das Coniin auf. Bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit geht das Al-

[1]) Auch mit den in der Natur nicht vorkommenden flüchtigen, flüssigen organischen Basen, so namentlich mit dem Anilin, das jetzt in grosser Menge fabricirt wird, wäre Verwechslung denkbar. Das Anilin färbt Chlorkalklösung violett, giebt mit Jod erhitzt eine rothe Flüssigkeit, die sich in Weingeist mit prächtig rother Farbe löst.

kaloid mit Wasser über. Neutralisirt man das Destillat mit Oxalsäure (ein Ueberschuss der Säure schadet nicht) und verdampft man, so resultirt oxalsaures Coniin, das von Alkohol gelöst wird, während oxalsaures Ammon, wenn es vorhanden, ungelöst bleibt (Befreiung von Ammoniak).

Das Coniin und seine Salze verhalten sich gegen Reagentien im Wesentlichen völlig gleich dem Nicotin und den Nicotin-Salzen.

In Goldchloridlösung erzeugt das Coniin einen hellgelben Niederschlag; in Platinchlorid desgleichen, wobei natürlich auf Abwesenheit von Ammoniak zu halten. Es fällt ausserdem viele andere Metallsalze wie es Ammoniak thut. — Giebt man zu Coniin, das mit Wasser vermischt ist, Jodlösung, so entsteht eine kermesbraune Fällung. Bei geringer Menge Jodlösung entsteht schwefelgelbe Trübung und die Flüssigkeit entfärbt sich bald. — Gerbstofflösung giebt mit Coniin eine weissliche Trübung und Fällung. — Giesst man zu mit Wasser vermischtem Coniin nach und nach Chlorwasser, so entsteht eine weisse Trübung.

Die Coniinsalze werden durch Goldchlorid hellgelb, durch Jodlösung kermesbraun gefällt.

Vom Nicotin unterscheidet sich das Coniin vorzüglich durch den Geruch, durch die geringere Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass seine Lösung beim Erwärmen trübe wird. Der Niederschlag, welchen Goldchlorid hervorbringt, ist heller gelb, als der mit Nicotin erhaltene, und Chlorwasser giebt mit Nicotin nicht die weissliche Trübung.

Das Morphin tritt in kleinen farblosen Prismen oder als krystallinisches Pulver auf. Es ist in Wasser wenig löslich, weit mehr löslich in kaltem Weingeist, sehr löslich in heissem. Von Aether wird es in krystallinischem Zustande nicht aufgenommen, wohl aber von heissem Amylalkohol. Natronlauge löst es reichlich auf; der Lösung wird es durch Schütteln mit Aether so gut wie nicht entzogen, aber durch Amylalkohol. Die Morphinsalze sind in Weingeist löslich. Salzsaures Morphin krystallisirt leicht in langen zarten Prismen, ist nicht leicht löslich in Wasser; essigsaures Morphin sehr leicht löslich.

Die wichtigsten Reactionen des Morphins sind die folgenden.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth. Die Farbe geht allmälig in Gelb über.

Aus einer Lösung von Jodsäure machen Morphin und Morphinsalze Jod frei, das die Lösung gelblich oder bräunlich färbt, sich auch durch den Geruch zu erkennen giebt, am besten aber durch die Färbung nachzuweisen ist, welche es dem Schwefelkohlenstoffe oder Stärkekleister ertheilt. Man giebt Wasser und mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff (farblosen) in ein Glasröhrchen, setzt ein wenig Jodsäure zu und schüttelt. Der Schwefelkohlenstoff muss ungefärbt bleiben. Nach Zusatz von Morphin, oder einem Salze, und Schütteln, lagert sich der Schwefelkohlenstoff roth oder röthlich ab. Anstatt des Schwefelkohlenstoffs kann auch Chlo-

roform genommen werden. Stärkelösung mit etwas Jodsäure versetzt wird durch Morphin und dessen Salze blau. Die Jodsäure-Reaction ist für Morphin sehr charakteristisch, da sie kein anderes Alkaloid giebt, und sie ist auch sehr empfindlich, namentlich bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.

Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes wird durch neutrale Eisenchloridlösung blau gefärbt. Die Reinheit der Färbung ist durch die richtige Menge Eisenchlorid bedingt, dessen Lösung sehr verdünnt angewandt werden muss. Die Färbung zeigt sich am deutlichsten in einem Porzellanschälchen und hält sich ziemlich lange, wenn das Eisenchlorid nicht überschüssig ist, sonst geht sie bald in schmutziges Grün und Braun über.

Platinchloridlösung fällt die Lösungen der Morphinsalze orangegelb, körnig; Jodlösung rothbraun. — Gerbstofflösung bewirkt keine Fällung.

Erwärmt man Morphin in einem Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure ziemlich stark, und bringt man, nach dem Erkalten, ein wenig Salpetersäure mittelst eines Glasstabes hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit tief roth (Husemann). — Verdünnt man, nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Erkalten, durch Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz eines Körnchens chromsauren Kalis intensiv mahagonibraun (Otto).

Das Narcotin, auf welches man bei einer Vergiftung mit Opium treffen kann, krystallisirt sehr leicht in Prismen.

Es unterscheidet sich von dem Morphin durch seine Leichtlöslichkeit in Aether und Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser, kann daher sowohl durch Aether als auch durch essigsäurehaltiges Wasser von dem Morphin getrennt werden.

Aus einer verhältnissmässig kleinen Menge der Aetherlösung schiesst es beim Verdunsten in verhältnissmässig grossen Prismen an.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen mit Narcotin dunkelroth.

Löst man Narcotin in kalter concentrirter Schwefelsäure und rührt man dann, mittelst eines Glasstabes, eine kleine Menge Salpetersäure ein, so kommt eine rothe Färbung zum Vorschein, welche allmälig immer schöner wird.

Das Strychnin krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen oder Octaëdern oder tritt als weisses Pulver auf. Von Wasser wird es kaum, von Aether bemerkbar gelöst; Weingeist und Amylalkohol lösen es, namentlich in der Wärme.

Mässig concentrirte Salpetersäure wird durch Strychnin gelb gefärbt, von brucinhaltigem roth.

Die Strychninsalze sind in Weingeist löslich, unlöslich in Aether

und Amylalkohol. Mehrere werden in Wasser gelöst, andere sind sehr wenig löslich in Wasser, so chromsaures Strychnin. Salpetersaures Strychnin krystallisirt leicht in langen feinen Prismen. Von säurehaltigem Wasser werden alle Strychninsalze gelöst; die Lösung, sowie die Salze selbst, schmecken ausserordentlich bitter.

Alkalien und kohlensaure Alkalien scheiden aus den Salzlösungen das Alkaloid ab; es kann durch Schütteln mit Aether oder Amylalkohol in diese übergeführt werden.

Gerbstofflösung bringt in Lösungen der Strychninsalze eine weisse Fällung hervor.

Platinchlorid fällt die Lösungen gelb, körnig; Goldchlorid fällt sie röthlich gelb.

Zweifach-chromsaures Kali bringt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben krystallinischen Niederschlag hervor (chromsaures Strychnin).

Rhodankalium (Sulfocyankalium, sulfocyansaures Kalium) erzeugt in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren allmälig einen farblosen krystallinischen Niederschlag.

Rothes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid, Ferridcyankalium) giebt in Strychninsalz-Lösungen einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Durch Chlorwasser entsteht in den Lösungen der Strychninsalze eine weisse Fällung, welche von Ammoniak gelöst wird.

Eine Lösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure wird durch chromsaures Kali blau oder violett gefärbt. Ueberschuss an Chromsäure-Salz vernichtet die Reaction und hindert das Eintreten; auch bei Mangel an Chromsäure-Salz bleibt die Reaction aus. Man operirt daher auf folgende Weise. Man löst das Strychnin in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, breitet die Lösung über das Porzellan aus und setzt ein Stückchen rothes chromsaures Kali hinzu. Beim Neigen des Schälchens fliessen dann violette Streifen von dem Salze ab, und schiebt man das Salz mit einem Glasstabe rasch hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen (besonders schön, wo die Flüssigkeit auf dem Porzellan eine sehr dünne Schicht bildet), und es gelingt selbst, die ganze Flüssigkeit gefärbt zu erhalten. Die Anwendung des Salzes in fester Form verhindert, dass zuviel davon in die Flüssigkeit gelangt, und operirt man, wie angegeben, so kann es auch nie daran fehlen. Es hängt Alles von dem richtigen Verhältnisse zwischen Strychnin und chromsaurem Kali ab. Ist mehr als eine Spur Strychnin vorhanden, so nimmt man einige Körnchen groben Pulvers des Chromsäure-Salzes und verrührt diese. Wird die Schwefelsäure etwas verdünnt angewandt (5 Säure 1 Wasser), so tritt die Reaction schneller ein; das Violett geht aber dann rasch in Roth über. Anstatt des chromsauren Kalis sind viele andere oxydirende Substanzen, so Bleisuperoxyd, Braunstein, rothes Blutlaugensalz vorgeschlagen worden, sie haben keinen Vorzug, stehen dem chromsauren Kali nach.

Chromsaures Strychnin und Strychnineisencyanid (der durch rothes Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag) geben, feucht in concentrirte Schwefelsäure gebracht, die Reaction prachtvoll; offenbar deshalb, weil hier Strychnin und oxydirende Substanz in dem geeignetsten Verhältnisse auf einander wirken. Darauf lässt sich ein Verfahren gründen, die Strychnin-Reaction sehr schön zu erhalten. Giebt man zu einer Lösung von salpetersaurem Strychnin, in einem Schälchen, soviel einer Lösung von zweifach chromsauren Kali, mittelst eines Glasstäbchens, dass die Flüssigkeit citrongelb wird, und lässt man sie, gleichviel ob ein Niederschlag entstanden ist, oder nicht, an einer warmen Stelle eintrocknen, so zieht sich das überschüssige chromsaure Kali in die Höhe und bildet im Schälchen einen Ring von kleinen Krystallen, während sich in der Mitte des Schälchens gelbes, pulveriges chromsaures Strychnin ansammelt. Der Ring von chromsaurem Kali lässt sich mit dem Finger wegwischen. Befeuchtet man nun das chromsaure Strychnin, so dass es an einem Glasstäbchen haftet, so giebt jede Spur davon die prächtigste Reaction. Man giesst einige Tropfen farblose concentrirte Schwefelsäure in ein Schälchen und zieht das Glasstäbchen, an welchem das chromsaure Strychnin haftet, durch die Säure; es entsteht ein blauer oder violetter Strich. Trocknes chromsaures Strychnin giebt die Reaction in Schwefelsäure, welche mit etwa $^1/_5$ Wasser verdünnt ist.

Hat man eine ätherische oder alkoholische Strychninlösung in einem Porzellanschälchen verdampft, giesst man in das Schälchen eine, bis zur citrongelben Farbe verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kali und verbreitet man die Lösung, durch Neigen des Schälchens, über den Verdampfrückstand (wenn er nicht sichtbar, über das ganze Schälchen), so verwandelt sich das Strychnin in chromsaures Strychnin. Giesst man nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab und spühlt man das Schälchen mit etwas Wasser nach, so wird der gelbe Anflug von chromsaurem Strychnin sichtbar. Einzelne zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit werden vorsichtig mit Fliesspapier weggenommen. Dieser feuchte Anflug, auf beschriebene Weise in concentrirte Schwefelsäure gebracht, giebt die Reaction und giesst man in das Schälchen auf einmal mehrere Grammen der Säure, so wird, wenn der Verdampfungsrückstand auch nur $^1/_2$ Milligramm betrug, das ganze Schälchen prächtig blau oder violett. In meinem Laboratorium will man jetzt nur noch auf diese Weise operiren [1].

---

[1]) Ich habe bei dieser Gelegenheit verschiedene Versuche angestellt, um kleine Mengen von Niederschlag zu sammeln, fassbar zu machen. Hat man aus der Lösung eines Strychninsalzes im Schälchen eine sichtbare Ausscheidung von chromsauren Strychnin durch chromsaures Kali erhalten, so kann man zu dem Niederschlag auf folgende Weise gelangen. Man stellt das Schälchen schräg, so dass sich der flüssige Inhalt an der Seite ansammelt. Dann legt man das eine Ende eines Streifens Fliesspapier auf die Oberfläche der Flüssigkeit und lässt das andere, längere Ende über das Schälchen hinaushängen, wofür das Schälchen hoch genug, oder an der Kante eines Tisches stehen muss. Die Flüssigkeit wird durch das Papier abgehebert, der Niederschlag bleibt im Schälchen.

Die Reaction, welche das Strychnin mit chromsauren Kali und Schwefelsäure giebt, wird durch Vorhandensein von Morphin gestört, das bekanntlich sehr kräftig desoxydirend wirkt. Nun werden bei einer gerichtlichen Untersuchung beide Alkaloide mit sehr seltenen Ausnahmen nicht neben einander vorkommen[1]); es ist aber auch leicht so zu operiren, dass das Strychnin getrennt von dem Morphin erhalten wird. Aether nimmt aus einer alkalischen, Morphin und Strychnin enthaltenden Flüssigkeit, nur das Strychnin auf.

Das Brucin krystallisirt in Prismen oder sternförmig gruppirten Nadeln oder tritt als krystallinisches Pulver auf. In seinem Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht es dem Strychnin, mit dem es in den Strychneen gemeinschaftlich vorkommt.

Das Verhalten der Lösungen der Salze gegen Gerbstoff, Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid ist das der Lösungen der Alkaloidsalze im Allgemeinen.

Brucin und Brucinsalze färben concentrirte Salpetersäure roth, die Farbe wird bald gelbroth, beim Erwärmen gelb. Fügt man dann der concentrirten oder verdünnten Flüssigkeit Zinnchlorür hinzu (oder auch Schwefelammonium), so geht die gelbe Farbe in eine höchst intensive violette über.

Chlorwasser färbt Lösungen der Brucinsalze schön hellroth; durch Ammoniak wird die Färbung gelbbraun.

Das Veratrin tritt in der Regel als weisses Pulver auf. Der Staub davon erregt das heftigste Niesen. In Wasser ist es fast unlöslich, in Aether ziemlich löslich, in Weingeist und Amylalkohol leicht löslich. Säuren lösen es leicht zu Salzen; die Lösung verhält sich gegen Gerbstoff,

---

Sehr schnell filtrirt man auf folgende Weise. Eine, etwa 10 Centimet. (4 Zoll) lange, 4 bis 5 Millimeter (2 bis $2^1/_2$ Linie) weite, an beiden Seiten offene Glasröhre, überbindet man an der einen Seite, deren scharfe Kanten durch Erhitzen abgestumpft sind, mittelst eines gewichsten Fadens mit Fliesspapier. Saugt man nun vorsichtig an dem offenen Ende der Röhre, während das andere Ende in die von einem Niederschlage getrübte Flüssigkeit taucht, so geht die klare Flüssigkeit in die Röhre und auf dem Papiere entsteht eine Scheibe des Niederschlags. Selbstverständlich giesst man die Flüssigkeit aus der Röhre, und es leuchtet ein, dass man den Niederschlag, wenn nöthig, auswaschen kann. In unserem Falle erhält man eine gelbe Scheibe von chromsaurem Strychnin; man zerschneidet den Faden, breitet das Papier aus und hat nun Material für viele Versuche, kann auch die getrocknete Scheibe als Corpus delicti abliefern. Um sie, eventuell, für den Versuch zu befeuchten, legt man das Papier auf genässtes Papier. Das Vorhandensein von Papier beeinträchtigt übrigens die Reaction nicht; jedes sichtbare Stückchen Papier, auf welchem sich chromsaures Strychnin befindet, giebt die Reaction.

Hat man in einem Schälchen nur ein Paar Tropfen einer Flüssigkeit, die von chromsaurem Strychnin getrübt ist, so kann man davon mittelst eines Glasstabes wiederholt einen Tropfen an ein und dieselbe Stelle auf Fliesspapier bringen. Der Niederschlag bleibt im Mittelpunkte des Tropfens, die Lösung zieht sich in das Papier. Legt man dann das feuchte Papier auf concentrirte Schwefelsäure, so wird der Mittelpunkt des Tropfens violett.

[1]) Ich habe von einem Falle gehört, wo ein Apothekerlehrling sich mit Strychnin und Morphin zugleich vergiftete.

Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid, wie eine Lösung der Alkaloidsalze im Allgemeinen.

Das Alkaloid, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die sich in einem Schälchen befindet, ballt sich zusammen und färbt die Säure allmälig gelb; erwärmt man, so färbt sich die Säure sogleich prächtig kirschroth.

Das Colchicin, was ich durch Rump und Lehners erhalten habe, ist ein gelbes Pulver; das Präparat, was in meinem Laboratorium aus *Semen Colchici* dargestellt wurde, ist ebenfalls gelb. Es löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht; sehr kleine Mengen färben verhältnissmässig grosse Mengen Wasser schön gelb. Es ist auch in Weingeist leicht löslich; aber nicht sehr löslich in Aether. Beim Verdunsten seiner Lösungen bleibt ein citrongelber amorpher Rückstand.

Die wässerige Lösung wird durch Gerbstoff, Jodlösung, Goldchlorid gefällt, durch Platinchlorid nur deutlich, wenn sie nicht zu verdünnt ist.

Verdünnte Säuren lösen das Colchicin, wie Wasser, mit gelber Farbe; die Lösungen, mit Aether geschüttelt, geben Colchicin an Aether ab, wodurch es sich sehr wesentlich von den anderen Alkaloiden unterscheidet. Wahrscheinlich ist es eine so schwache Base, dass es, wenigstens in Lösungen, nicht von Säuren gebunden wird. Es geht auch aus alkalischen Lösungen in Aether über [1]).

Giesst man auf Colchicin, in einem Porzellanschälchen, ein Paar Tropfen sehr concentrirter Salpetersäure (1,4 bis 1,38 specif. Gewicht mindestens), so zeigt sich eine eigenthümliche violette Färbung. Die Färbung ist nicht eben schön; sie wird bald, und beim Umrühren, braunroth. Bei sehr kleinen Mengen des Alkaloids zeigt sich die Färbung am charakteristischsten, wenn man die Tropfen Salpetersäure vom Rande des Schälchens auffliessen lässt und nicht umrührt. Bei höchst concentrirter Säure (Hydrat) ist die Färbung blau violett. Wendet man Salpetersäure an, die nicht sehr concentrirt ist, so löst sich das Colchicin darin mit gelber Farbe; lässt man dann concentrirte Schwefelsäure vom Rande des Schälchens in die gelbe Lösung fliessen, so kommt um die Säure herum eine schwache, aber rein violette Färbung vorübergehend zum Vorschein. Verdünnt man die durch Aufgiessen von concentrirter Salpetersäure erhaltene braun-violette Flüssigkeit mit Wasser, so wird sie hellgelb und macht man sie hierauf mit Alkalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orangegelbe oder orangerothe Färbung ein (Kubel). Die kleinsten Mengen des Alkaloids sind so mit grösster Sicherheit zu erkennen.

---

[1]) Es hat uns nie gelingen wollen, die saure oder alkalische Lösung durch Behandeln mit Aether vollständig von dem Alkaloide zu befreien. Hat man die saure Lösung noch so oft mit Aether geschüttelt, und macht man sie dann alkalisch, so wird sie tiefer gelb und giebt an Aether Colchicin ab. Was aus der sauren und was aus der alkalischen Lösung in Aether übergeht, verhält sich gleich. Mit Digitalin ist es ebenso.

Das Atropin krystallisirt in seideglänzenden, flachen spiessigen Krystallen. In kaltem Wasser kaum löslich, ziemlich löslich in Aether, leicht löslich in Weingeist und Amylalkohol. In säurehaltigem Wasser löslich; die Lösung giebt mit den Reagentien auf Alkaloide die gewöhnlichen Reactionen.

Löst man in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, in einem Schälchen, ein Körnchen rothes chromsaures Kali, erhitzt man ziemlich stark, rührt man Atropin ein, und spritzt man mit der Spritzflasche ein Paar Tropfen Wasser zu, umrührend, so tritt ein sehr feiner Blumenduft auf, der an die Blüthen von *Spiraea Ulmaria*, oder an Bittermandelöl erinnert (Pfeiffer). Noch besser gelingt, nach Herbst, der Versuch, wenn man anstatt des chromsauren Kalis einige Körnchen molybdänsaures Ammon nimmt.

Das Alkaloid und seine Salze erweitern die Pupille ausserordentlich.

Das Pikrotoxin, der giftige, farblose krystallisirbare Stoff der Kokkelskörner (*Semina Cocculi*), gehört weder nach seiner Zusammensetzung, noch nach seinen Eigenschaften, zu den Alkaloiden. Es enthält keinen Stickstoff.

Von Wasser, namentlich heissem, wird es ziemlich leicht gelöst; aus der Lösung krystallisirt es beim Abkühlen und Verdunsten in gruppirten Nadeln. Die Lösung wird nicht durch Jodlösung, Platinchlorid, Goldchlorid und Gerbstoff gefällt.

Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht, weil es keine Salze bildet, aber natronhaltiges Wasser löst es reichlicher; es hat also den Charakter einer Säure.

Weingeist löst es leicht; die Lösung giebt beim Verdunsten sehr charakteristische lange seideglänzende Prismen. Auch Aether löst es ziemlich reichlich, die Lösung, wenn wasserfrei, hinterlässt es beim Verdunsten pulvrig oder schuppig, nicht in Prismen.

Aus einer wässerigen neutralen oder sauren Lösung wird das Pikrotoxin beim Schütteln mit Aether oder Amylalkohol in diesen übergeführt. Dadurch wird seine Trennung von den Alkaloiden ermöglicht [1]). Aus der alkalischen Lösung geht es nicht in bemerkbarer Menge in Aether über (v. Pöllnitz).

Giebt man zu einer Lösung des Pikrotoxins in natronhaltigem Wasser (Wasser und einige Tropfen Natronlauge) einen Tropfen oder einige Tropfen Fehling'scher Flüssigkeit [2]) und erwärmt man gelinde, so er-

[1]) Wenn die Lösung Oxalsäure enthält, geht diese reichlich in den Aether ein und bleibt beim Verdunsten des Aethers in langen Prismen zurück. Es ist mir nicht bekannt, dass man auf die Löslichkeit der Oxalsäure in diesem Falle aufmerksam gemacht hätte. Auch Weinsäure geht in den Aether ein, ebenfalls Milchsäure, was sehr zu beachten.

[2]) 4 Grm. Kupfervitriol in 16 Grm. Wasser gelöst; ferner 20 Grm. weinsaures Natron-Kali in Wasser und 70 Grm. Natronlauge von 1,2 gelöst; die erstere Lösung allmälig zu der letzteren gegossen, die dunkelblaue Flüssigkeit bis zu

folgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. In dieser Hinsicht verhält sich also das Pikrotoxin wie Stärkezucker, und wie manche andere indifferente organische Stoffe (Becker). Auch darin hat es Aehnlichkeit mit reducirendem Zucker, dass es in seiner alkalischen Lösung beim Erwärmen Zersetzung erleidet; die Lösung färbt sich gelb, dann ziegelroth, ja schon bei gewöhnlicher Temperatur wird es durch alkalische Basen allmälig verändert.

Mischt man Pikrotoxin innig mit dem 3- bis 4fachen Salpeter und befeuchtet man das Gemisch mit Schwefelsäure, so ist keine Veränderung wahrzunehmen, fügt man nun aber soviel concentrirte Alkalilauge hinzu, dass das Gemisch ziemlich stark alkalisch reagirt, so kommt eine röthlichgelbe Färbung zum Vorschein, die aber nicht beständig ist. Langley, von welchem diese Reaction gefunden ist, sagt, dass sie einem, dem Pikrotoxin anhängenden stickstoffhaltigen Körper zukomme, nicht dem völlig reinen Pikrotoxin (!).

Das unter dem Namen Digitalin im Handel vorkommende gelbliche Pulver verhält sich ebenfalls nicht wie ein Alkaloid, stellt sich wenigstens nur durch eine Reaction, nämlich die, welche es mit Gerbstoff giebt, neben die Alkaloide, und ist wohl ein Gemisch verschiedener Körper. Es ist löslich in Wasser zu einer trüben Lösung; die nicht zu verdünnte Lösung wird durch Gerbstoff stark gefällt. Säuren erhöhen die Löslichkeit nicht, in der wässerigen Lösung entsteht, im Gegentheil, durch Salzsäure und Schwefelsäure ein flockiger Niederschlag. Von Weingeist wird es vollständig, von Aether theilweise gelöst; die Aetherlösung hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand. Natronhaltiges Wasser löst es fast vollständig. Es geht aus saurer Lösung, beim Schütteln derselben mit Aether, in diesen über (Seite 30 Anmerkung).

Mit starker Salzsäure erwärmt entsteht eine grünliche oder bräunliche Lösung und es zeigt sich, nach dem Verdünnen, ein eigenthümlicher süsslicher Geruch, den man mit dem Geruche von Digitalis-Infusum vergleicht. Noch deutlicher tritt der Geruch hervor, wenn man Digitalin mit verdünnter Schwefelsäure einkocht. Feuchte Rückstände vom Verdampfen seiner Lösungen haben denselben Geruch.

Löst man, in einem Schälchen oder Uhrglase, ein Körnchen Digitalin mit Hülfe eines Glasstäbchens in concentrirter Schwefelsäure und rührt man dann die Lösung mit einem Glasstäbchen um, das in Bromwasser getaucht ist (das braune über Brom stehende Wasser), so kommt eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein. Die Färbung, welche ganz an die Farbe der Blüthen der *Digitalis purpurea* erinnert, ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefel-

---

115,5 CC. verdünnt. Man muss sich vor dem Gebrauche der Fehling'schen Flüssigkeit stets überzeugen, dass sie nicht schon für sich beim Erhitzen Kupferoxydul ausscheidet.

säure genommen wurde, je weniger braun die Schwefelsäure durch das Digitalin gefärbt ist. Die Reaction ist äusserst empfindlich und sie ist auch sehr charakteristisch, da Herbst in meinem Laboratorio eine ähnliche Reaction nur mit Delphinin bekam [1]), das aber nicht aus saurer Lösung in Aether übergeht. Man hüte sich vor zuviel Bromwasser; je weniger Substanz angewandt wurde, desto dünner das Glasstäbchen. Bei mehr Substanz wende man das Glasstäbchen, in Bromwasser getaucht, wiederholt an. Auch die Lösung des Digitalins in viel Schwefelsäure hat eine röthliche Farbe, welche schon Grandeau mit der Farbe der Blüthen der Digitalis vergleicht.

Das Delphinin, ein weisses kreideartiges Pulver, ist eine starke Base. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ist das der Alkaloide im Allgemeinen; eben so das Verhalten der Lösungen seiner Salze (Lösung in Säuren) gegen Gerbestoff, Jodlösung u. s. w. Es geht aus saurer oder neutraler Lösung nicht in Aether über.

Löst man das Alkaloid in kalter concentrirter Schwefelsäure, in einem Schälchen, und rührt man die Lösung mit einem in Bromwasser getauchten Glasstäbchen um, so kommt eine Färbung zum Vorschein, die der sehr gleicht, welche Digitalin unter denselben Verhältnissen veranlasst.

Das Aconitin, ein weisses unkrystallinisches Pulver, verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Alkaloide im Allgemeinen. Beim Verdunsten seiner Aetherlösung bleibt es als unkrystallinischer Anflug zurück. Die allgemeinen Reagentien auf Alkaloide, Platinchlorid ausgenommen, reagiren auf die Lösung seiner Salze (Lösung in Säuren), aber es zeigt sich höchst widerstandsfähig, oder indifferent, gegen die kräftigen chemischen Agentien, welche auf andere Alkaloide wirken.

Im Hasselt findet sich angegeben, dass Aconitin von Phosphorsäure beim Erwärmen violett werde. Mit dieser ganz unbestimmten Angabe ist begreiflich gar nichts zu machen, sie hat aber doch Herbst zu einem brauchbaren Verfahren geführt, das Alkaloid zu erkennen. Löst man nämlich Aconitin in wässriger Phosphorsäure und verdampft man die Lösung, so zeigt sich bei einer gewissen Concentration eine violette Färbung. Der Versuch muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden. Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit der Phosphorsäure (1 bis 2 CC. officineller Säure) und hält das Schälchen mit der linken Hand

[1]) Als Grandeau mit Schwefelsäure befeuchtetes Digitalin dem Dampfe von Brom aussetzte, zeigte sich eine violette Färbung. Macht man den Versuch, so erkennt man sofort, dass er keinen praktischen Werth hat. Ich habe ihn in angegebener Weise abgeändert und nun ist die Reaction so empfindlich, wie die Strychnin-Reaction. Auch Grandeau erhielt mit keinem andern Ine (*sit venia verbo*), die Reaction; Delphinin hat er nicht versucht. — Das Auffinden charakteristischer Reactionen für die organischen Gifte, welche Gegenstand gerichtlicher Untersuchung werden können, ist ein grosses Verdienst. Junge Chemiker, die gern etwas entdecken wollen, mögen sich damit beschäftigen, denn die Sache besteht nur in Probiren, in Anfragen. Wer Glück hat, kommt dabei endlich wohl auf eine werthvolle Reaction.

über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug oben im Schälchen zu zeigen anfängt, hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend, bis sich die violette Färbung zeigt. Delphinin und Digitalin geben eine ähnliche Reaction, demohngeachtet ist dieselbe als Erkennungsmittel des Aconitins brauchbar, da dies mit Schwefelsäure und Bromwasser keine Reaction giebt. Digitalin geht überdies aus sauren Lösungen in Aether über, Aconitin nicht. Macht man den Versuch mit verdünnter Schwefelsäure, anstatt mit Phosphorsäure, in ganz gleicher Weise, so kommt dieselbe Färbung zum Vorschein, aber Phosphorsäure ist vorzuziehen, weil Schwefelsäure mit noch mehreren Alkaloiden die Färbung giebt.

In keinem Falle mehr, als bei der Prüfung, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung das eine oder andere Alkaloid vorhanden ist, kommt es nicht allein auf das Wissen, sondern auch auf das Können an. Jeder Anfänger wird die Reactionen mit Leichtigkeit erhalten, wenn er das reine Alkaloid in beliebiger Menge aus dem Präparatenglase nehmen kann. Man muss sich aber üben, Speisen, Contenta u. s. w., in welche absichtlich sehr kleine Mengen der Gifte gebracht sind, auf unten folgende Weise zu untersuchen und das Gift in dem Zustande, wie es dabei abgeschieden wird, zu erkennen.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird in kleinen Porzellanschälchen ausgeführt, auf deren blendend weissen Fläche die Färbung am deutlichsten und schönsten sich zeigt[1]). Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses Papier gestellt.

Die Prüfung mit den Reagentien, welche ungefärbte oder nicht eben auffallend gefärbte Niederschläge hervorbringen, nimmt man in Uhrgläsern vor, welche auf eine dunkle Unterlage, z. B. ein Stück schwarzes Glanzpapier gestellt sind. Oder man setzt Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Glasplatte, welche auf schwarzem Papiere liegt.

Das Einbringen der Lösungen der Reagentien geschieht mittelst eines Glasstabes, von hinreichender Dünne. Oft ist es zweckmässig, die Tropfen der Flüssigkeit und des Reagens', neben einander zu stellen und allmälig zusammenfliessen zu lassen. Nie vergesse man, dass die Menge des Reagens' der Menge der dadurch zu erkennenden Substanz angemessen sein muss. Dasselbe gilt auch für Lösungsmittel. Hat man z. B. eine Spur Alkaloid in einen Tropfen Wasser auf ein Uhrglas oder eine Glasplatte gebracht, so reicht auch die leiseste Spur verdünnter Salzsäure, oder, richtiger, salzsäurehaltigen Wassers aus, um eine Lösung zu bewirken. Ueberschuss an Säure kann durch Eintrocknen entfernt

---

[1]) Die Schälchen Nr. 11 der Meissener Fabrik sind sehr geeignet.

werden. Von einem grösseren so erhaltenen Tropfen kann man dann, mittelst eines Glasstabes, den man eintaucht, mehrere kleinere Tropfen auf die Glasplatte bringen, zur Prüfung mit Gerbestofflösung, Jodlösung, Platinchloridlöung, Goldchloridlösung, die man natürlich ebenfalls mittelst eines dünnen Glasstabes dem Tropfen zugiebt [1]). Beim Einbringen der Alkaloide in concentrirte Schwefelsäure ballen sie sich zu Klümpchen zusammen; man muss diese mit einem zarten Glasstabe zerrühren, und diesen dabei senkrecht halten, die Klümpchen setzen sich sonst an die Seite desselben an und sind dann schwierig abzustreichen. Uebergiesst man in einem Schälchen einen Verdampfrückstand mit concentrirter Schwefelsäure, so muss man oft recht lange rühren, ehe eine gleichförmige Lösung entsteht. Dass die Schwefelsäure völlig farblos sein muss, versteht sich von selbst, will ich aber doch hervorheben.

Das Verfahren, welches jetzt zur Aufsuchung von Alkaloiden im Allgemeinen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen angewandt zu werden pflegt, ist wesentlich das Verfahren, welches ursprünglich von Stas nur zur Aufsuchung der flüchtigen Alkaloide empfohlen wurde und ist begreiflich im Laufe der Zeit modificirt worden. Es gründet sich darauf, dass die Alkaloide saure Salze bilden, die von Weingeist und Wasser gelöst werden, — dass die neutralen und sauren Salze der Alkaloide in Aether unlöslich sind, dass also kein Alkaloidsalz in Aether übergeht, wenn man eine neutrale oder saure Lösung desselben mit Aether schüttelt (Ausnahme siehe unten) — dass aber, wenn man diese Lösung mit Natronlauge oder mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Natron alkalisch macht, um das Alkaloid in Freiheit zu setzen, und nun mit Aether schüttelt, die Alkaloide von dem Aether aufgenommen werden, mit Ausnahme des Morphins, das nur unter gewissen Umständen in den Aether eingeht, unter anderen Umständen nicht, oder doch nur in Spuren.

Wird nämlich die Lösung eines Morphinsalzes mit kohlensaurem oder doppelt kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und sogleich mit Aether geschüttelt, so giebt die Lösung Morphin an Aether ab; vergeht aber vor dem Schütteln mit Aether soviel Zeit, dass das vom kohlensauren Alkali frei gemachte Morphin krystallinisch wird, so nimmt der Aether so gut

[1]) Die Ansichten von Viel oder Wenig sind begreiflich sehr verschieden; ich will nicht verrathen, welche Classe von Praktikanten am wenigsten einen richtigen Begriff von dem hat, was der Chemiker viel oder wenig nennt, und die Angewohnheit sehr rohen, gedankenlosen Arbeitens ins Laboratorium bringt. Diese Praktikanten wenden, um ein Körnchen Substanz zu lösen, oft hundertmal mehr Lösungsmittel, z. B. Säure an, als erforderlich ist, und giessen die Reagentien aus den Gläsern zu, ohne alle Rücksicht auf die Menge der Substanz, welche sie gelöst haben. Sie benutzen auch wohl einen acht Zoll langen, gehörig dicken Glasstab, um damit in Uhrgläsern, oder auf einer Glasplatte zu operiren. Unter dünnen Glasstäbchen verstehe ich solche, welche etwa die Dicke eines Zündhölzchens haben. Sie müssen von angemessener Länge oder vielmehr Kürze sein; für die Schälchen etwa 8 Centimeter (3 Zoll) lang.

wie nichts von dem Alkaloide auf. Krystallinisches Morphin ist also in Aether so gut wie unlöslich; dies ergiebt sich auch daraus, dass sich beim Stehen der auf erst erwähnte Weise erhaltenen Aetherlösung des Morphins, das Alkaloid in kleinen Krystallen ausscheidet. Auch aus einer mit Natronlauge im Ueberschusse vermischten Lösung eines Morphinsalzes — ein Ueberschuss von Natronlauge löst bekanntlich das anfangs gefällte Morphin — nimmt Aether nur Spuren des Alkaloids auf (s. Seite 25) [1]).

Wie sich das Morphin von den anderen Alkaloiden dadurch unterscheidet, dass es aus alkalischen Lösungen nicht bemerkenswerth in Aether eingeht, so unterscheidet sich das Colchicin von den anderen Alkaloiden darin, dass es aus sauren Lösungen vom Aether aufgenommen wird (Seite 30). Aus Atropinsalz-Lösungen gehen kleine Mengen des Alkaloidsalzes in Aether über.

Was im Vorstehenden für Aether gesagt ist, gilt auch für Amylalkohol, nur mit der Ausnahme, dass derselbe, heiss, unter allen Umständen auch das Morphin aufnimmt [2]). In Bezug auf das Pikrotoxin hat sich, wie schon oben gesagt, ergeben, dass dasselbe aus sauren wässrigen Lösungen, beim Schütteln derselben mit Aether oder Amylalkohol, in diese übergeht und so von den Alkaloiden, das Colchicin ausgenommen, zu trennen ist. Das Digitalin wird ebenfalls aus saurer Lösung von Aether und Amylalkohol aufgenommen, geht aber auch aus alkalischer Lösung in Aether über, was bei dem Pikrotoxin nicht der Fall. In dem Folgenden das Specielle des Verfahrens.

Ist das Alkaloid in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben mit dem doppelten Gewichte möglichst starken, fuselfreien Weingeistes, setzt Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzu (aber nicht mehr!) und digerirt in einem Kolben oder einer Kochflasche bei gelinder Wärme.

Waren die Substanzen vorher auf Blausäure oder Phosphor untersucht und dazu verdünnt worden, so ist es erforderlich, oder doch zweckmässig, die flüssige Masse vorher im Wasserbade einzudicken, nachdem man sie vorher mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt hat, nämlich so weit, dass noch eben bemerkbare saure Reaction vorhanden ist [3]).

Liegen Organe, z. B. die Leber, zur Untersuchung vor, so werden diese zerschnitten und mit Weingeist, eventuell unter Zusatz von Säure, wiederholt ausgezogen.

---

[1]) Dies, von dem Verhalten der anderen Alkaloide abweichende Verhalten des Morphins, war von Stas übersehen, wurde aber in meinem Laboratorium von v. Pöllnitz erkannt.

[2]) Kalter Amylalkohol wirkt auf krystallinisches Morphin nur wenig lösend. Ein sehr gutes Lösungsmittel für Morphin, im Augenblicke, wo es aus einem Salze frei gemacht wird, ist Essigäther, das Alkaloid krystallisirt aber sehr bald aus der Lösung heraus.

[3]) Ich schreibe diese Neutralisation vor, um dem Vorwurfe zu begegnen, dass sich bei dem Eindicken Chlorarsen verflüchtigen könne. Alkalisch darf die Masse keinenfalls werden, es könnten sich Nicotin und Coniin verflüchtigen.

Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgewaschen und das Filtrat in gelinder Wärme (Wasserbad) eingedampft. Stas sagt, die Temperatur solle beim Eindampfen 35° C. nicht übersteigen; er empfiehlt das Verdampfen unter einer Glocke über Schwefelsäure, mit Benutzung einer Luftpumpe, wenn diese zu Gebote steht, oder das Verdampfen in einem warmen Luftstrome. Ich glaube nicht, dass das Abkürzen des Processes, durch Anwendung eines Wasserbades, Nachtheile bringen könne. Will man äusserst vorsichtig sein, so benutze man das Wasserbad nur anfangs, beende das Verdampfen über Schwefelsäure, oder in einem Luftstrome [1]).

Bei dem Verdunsten des weingeistigen Auszugs scheiden sich fast immer Fett und harzige Stoffe ab; von diesen filtrirt man die rückständige, nunmehr wässrige Flüssigkeit ab, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat und das Waschwasser verdampft man bis zur Extract-Consistenz, wohl ohne Gefahr im Wasserbade, oder schliesslich unter einer Glocke über Schwefelsäure.

Der beim Verdampfen der wässrigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird, nach und nach, mit absolutem Alkohol verdünnt und dann giebt man noch soviel Alkohol zu, als zur Ausscheidung des dadurch Abscheidbaren erfordert wird. Uebergiesst man den Rückstand sogleich mit viel Alkohol, so ist ein vollständiges Ausziehen nicht zu erreichen, der Rückstand wird dann zu einem zähen Klumpen.

Der Alkohol-Auszug, klar abgegossen, oder durch ein mit Alkohol benetztes Filter filtrirt, wird verdunstet, der bleibende saure Rückstand in wenig Wasser gelöst, die Lösung, wenn sie sehr sauer sein sollte, bis zur schwach sauren Reaction mit sehr verdünnter Natronlauge (oder kohlensaurem Natron), neutralisirt (mit äusserster Vorsicht, sie muss durchaus sauer bleiben!) und mit Aether geschüttelt [2]). Der Aether nimmt färbende Substanzen, eventuell Colchicin, Pikrotoxin und Digitalin auf, lässt die übrigen Alkaloidsalze in der sauren wässrigen Flüssigkeit zurück. Hat sich die Aetherlösung von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder nimmt sie mit einer Pipette ab, ersetzt sie durch eine neue Menge Aether, schüttelt, giesst ab und wiederholt das Schütteln mit Aether, bis derselbe nicht mehr gefärbt wird. Diese Aetherlösung wird zur späteren weiteren Untersuchung zurückgestellt; wir wollen sie mit P bezeichnen. Es kann die spätere Arbeit sehr erleichtern, wenn man die ersten sehr gefärbten Aetherauszüge für sich lässt, nicht mit den späteren vermischt. Die letzteren liefern Digitalin und Colchicin sehr rein.

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte Alkaloidsalz-Lösung wird

---

[1]) Dazu bringt man die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte, erwärmt diese im Wasserbade und saugt mittelst eines Aspirators Luft hindurch.

[2]) Ich will, vielleicht nicht zum Ueberflusse, bemerken, dass, wenn die Flüssigkeit durch unvorsichtige Anwendung des Alkalis alkalisch geworden sein sollte sie durch ein Paar Tropfen Weinsäurelösung wieder sauer gemacht werden muss.

mit Natronlauge so alkalisch gemacht, dass sie Curcumapapier lebhaft bräunt, um die Alkaloide in Freiheit zu setzen, und das etwa vorhandene Morphin durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen. Die alkalische Flüssigkeit schüttelt man nunmehr wiederum mit Aether. Die Alkaloide, das Morphin ausgenommen, gehen in denselben über. Ich empfehle, die Alkaloidsalz-Lösung, ehe man sie alkalisch macht, durch Erwärmen von dem Aether zu befreien, man ist dann sicherer, dass kein Morphin von Aether gelöst wird. In der Flüssigkeit vorhandener Aether löst nämlich von dem Morphin bemerkbar auf, in dem Momente, wo das Alkaloid frei wird. Nimmt man kohlensaures Natron, anstatt der Natronlauge, was auch geschehen kann, so ist die Entfernung des Aethers noch nöthiger und dann muss man die Flüssigkeit eine Viertelstunde stehen lassen, ehe man sie mit Aether schüttelt, damit das Morphin krystallinisch und dadurch in Aether unlöslich werde.

Eine abgegossene, oder mit einer kleinen Pipette abgehobene Probe des Aetherauszugs lässt man in einem Uhrglase verdunsten, wobei man dies, zweckmässig, auf einen nicht über 30° C. warmen Ziegelstein stellt, um die Verdichtung von Wasserdampf durch die Verdunstungskälte zu verhüten (Seite 22). Man erkennt so, ob der Aether überhaupt etwas aufgenommen hat, eventuell, ob viel oder wenig, ob flüssiges flüchtiges Alkaloid, ob starres nicht flüchtiges Alkaloid. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzieht man der Flüssigkeit alles in Aether lösliche Alkaloid. Der Aetherauszug wird verdampft, die alkalische wässrige Flüssigkeit zur späteren Untersuchung auf Morphin bei Seite gestellt; wir wollen dieselbe mit M bezeichnen. Unerlässlich ist völlige Reinheit des Aethers, er muss frei von Weingeist und Weinöl sein, darf beim Verdunsten keinen riechenden Rückstand hinterlassen.

Nicotin und Coniin bleiben beim Verdunsten der Aetherlösung, welcher man durch einige Stückchen Chlorcalcium das Wasser entziehen kann, als ölige, riechende Tropfen zurück. Verdunstet die Lösung nicht in gelinder Wärme und ist sie nicht entwässert, so schwimmen die Tropfen in einer wässrigen Flüssigkeit. Durch Aufstellen des Glases oder Schälchens auf den erwärmten Stein verjagt man das Wasser.

Ob das Alkaloid Nicotin oder Coniin ist, darüber entscheiden die Seite 22 u. f. angegebenen Versuche. Man constatirt den Geruch; man ermittelt die grössere oder geringere Löslichkeit in Wasser; sieht zu, ob die wässrige Lösung beim Erwärmen sich trübt oder nicht; ob Chlorwasser Trübung veranlasst oder nicht. Man bringt einen Theil des Alkaloids mit etwas Wasser in einem Uhrglase zusammen und verwandelt diesen durch äusserst vorsichtig mit einem Glasstäbchen zugefügter Salzsäure in Salz, wobei der Geruch verschwindet. Tropfen der Salzlösung und der wässrigen Lösung des Alkaloids, oder des mit Wasser gemischten Alkaloids, werden mit Gerbestofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung Goldchloridlösung geprüft, wobei man so operirt, wie es Seite 34 beschrie-

ben wurde. Ist genügend vorhanden, so giebt man etwas des Alkaloids in ein sauber zu verkorkendes Glasröhrchen.

Wenn man der sauren Alkaloidsalz-Lösung durch Behandeln mit Aether die färbenden Stoffe sorgfältig entzogen hat, so resultiren aus der Aetherlösung die flüchtigen Alkaloide recht rein. Es ist aber noch eine nachträgliche Reinigung möglich. Man löst die Alkaloide in Aether, setzt der Lösung etwas Wasser und soviel Weinsäure, oder verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass das Wasser sauer wird und nach dem Schütteln mit der Aetherlösung sauer bleibt. Das saure Wasser entzieht der Aetherlösung die Alkaloide, es entsteht eine wässrige Lösung von saurem Alkaloidsalze, färbende und fremde Stoffe (auch eventuell Ueberreste von Colchicin, Digitalin) bleiben in dem Aether zurück. Man giesst diesen ab und behandelt die wässrige Flüssigkeit wiederholt mit Aether. Dann macht man die gereinigte, wässrige, saure Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch, entzieht derselben das freigewordene Alkaloid durch Aether und gewinnt es durch Verdunsten der Aetherlösung. Stas empfahl so zu operiren; er liess nämlich den sauren Rückstand vom Verdampfen des Alkohol-Auszugs (siehe oben) sofort alkalisch machen und mit Aether schütteln, um das Alkaloid in diesen überzuführen, dann, wenn durch Verdunsten einer Probe das Vorhandensein von flüchtigem Alkaloid erwiesen war, die alkalische Flüssigkeit vollständig mit Aether erschöpfen, und nun das beim Verdunsten des Aetherauszugs bleibende unreine Alkaloid in angegebener Weise reinigen. In jener Zeit wusste man noch nicht, dass einer sauren Lösung von Alkaloidsalzen etwa darin vorhandenes Pikrotoxin, Colchicin und Digitalin durch Aether entzogen werden.

Wenn sich beim Verdunsten einer Probe des Aetherauszugs (siehe oben) die Abwesenheit von flüssigem flüchtigen Alkaloid, das Vorhandensein von starrem, nicht flüchtigem Alkaloid ergeben hat, so sei man mit dem, zum vollständigen Ausziehen des Alkaloids aus der alkalischen Flüssigkeit auzuwendenden Aether nicht sparsam, da diese Alkaloide in Aether meist nur wenig löslich sind. Der Auszug wird eingedampft. Beiläufig gesagt, geschieht dies nicht in einer grossen Schale, sondern man giebt von dem Auszuge in ein kleineres Schälchen, oder auf ein Uhrglas, lässt verdunsten und giebt, in dem Maasse als dies geschieht, von dem Auszuge nach [1]). Oder man concentrirt den Auszug, nach und nach, erst in einem Kochfläschchen an einer warmen Stelle und bringt ihn dann in das Schälchen oder auf das Uhrglas. Oder man verjagt den Aether vollständig im Kochfläschchen, löst den Rückstand in heissem Alkohol und giebt diese Lösung in Schälchen.

Meistens findet sich in dem Schälchen, nach dem Verdunsten des Aetherauszugs, wenn dies langsam genug erfolgte, oben ein Ring von

---

[1]) Schälchen, in denen Aetherlösung verdampft wird, dürfen nie zu weit gefüllt werden; der Auszug zieht sich sonst über den Rand.

gelbem amorphen, nicht völlig reinem Alkaloide, an der tiefsten Stelle aber reines Alkaloid, mehr oder weniger deutlich krystallisirt, wenn es überhaupt krystallisirbar ist. Die relativ grössten Krystalle giebt Narcotin; Strychnin tritt in kleinen vereinzelten Krystallblättchen auf. Beim raschen Verdunsten des Auszugs, in der Wärme, bleiben nur durchscheinende, amorphe Ringe zurück. Ein Zusatz von etwas Alkohol zu dem Aetherauszuge macht, dass sich der Rückstand mehr in der Mitte der Schälchen concentrirt.

Eine Reinigung des so erhaltenen Alkaloids, wenn sie erforderlich sein sollte, ist ähnlich wie oben angegeben, durch Verwandlung in Salzlösung und Behandeln dieser mit Aether zu erreichen. Man übergiesst das Alkaloid mit etwas Wasser, setzt Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Weinsäure) hinzu, dass saure Lösung entsteht und schüttelt diese mit Aether. Die gereinigte Salzlösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freie Alkaloid in Aether übergeführt; der Aetherauszug verdunstet. — Stas empfiehlt, die mit Schwefelsäure bereitete Salzlösung etwas zu concentriren (im Vacuum oder über Schwefelsäure; man denke daran, dass überschüssige Säure, wenn sie concentrirt wird, verkohlend wirkt), die concentrirte Lösung mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali zu vermischen und mit absolutem Alkohol zu behandeln, welcher das Alkaloid löst, das schwefelsaure Kali und überschüssige kohlensaure Kali zurücklässt. Der Alkoholauszug giebt beim Verdunsten das Alkaloid krystallisirt, wenn es krystallisirbar.

Zur Bestätigung, dass der Verdampfungsrückstand wirklich Alkaloid ist, und zur Ermittlung welches Alkaloid, schreitet man zu den Seite 22 u. f. angegebenen Versuchen.

Für die Prüfung mit den Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen verwendet man von dem nicht völlig reinen Theile des Rückstandes (dem harzigen Ringe im Schälchen). Man löst etwas davon mit der Spitze eines Federmessers ab, bringt es in ein kleines Uhrglas, giebt einen grossen Tropfen Wasser zu und eine Spur Salzsäure, um eine Salzlösung zu bilden, setzt kleine Tropfen von dieser auf eine Glasplatte, welche auf dunklem Papier liegt und prüft die Tropfen mit Gerbestofflösung, Jodlösung, Platinchloridlösung, Goldchloridlösung (S. 34). Sollte man beim Zusetzen der Säure nicht vorsichtig genug gewesen sein, so lässt man die saure Lösung eintrocknen und löst den Rückstand in einem Tropfen Wasser auf.

Zu den charakteristischen Reactionen nimmt man die reinsten Partikelchen des Rückstands von der tiefsten Stelle des Schälchens oder Uhrglases. Noch besser lassen sich manche dieser Reactionen hervorrufen, wenn man von dem Rückstande in einigen Tropfen Weingeist löst, die Lösung in verschiedenen Schälchen eintrocknen lässt und mit dem Verdampfrückstande operirt. Man bringt ein Körnchen in einen Tropfen oder ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die sich auf einem Porzel-

lanschälchen befindet, und erwärmt. Kirschrothe Färbung zeigt Veratin an. Ein anderes Körnchen löst man in einem oder einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen, um mit einem Stückchen chromsauren Kali auf Strychnin anzufragen. Oder man behandelt den Verdampfrückstand in einem Schälchen mit einer Lösung von chromsaurem Kali, wie es Seite 28 beschrieben. Ein Körnchen, oder der Verdampfrückstand in einem Schälchen, wird mit concentrirter Salpetersäure betropft; violette Färbung deutet auf Colchicin, das hier ebenfalls noch zu suchen ist und sich schon durch die gelbe Farbe seiner Lösungen auszeichnet. Nach der Behandlung mit Salpetersäure macht man mit Alkalilauge alkalisch (Seite 30). Brucin färbt Salpetersäure schön roth und die durch Erwärmen gelb gewordene Flüssigkeit wird durch Zinnchlorür violett. Narcotin giebt sich durch die Unlöslichkeit seiner Krystalle in essigsäurehaltigem Wasser zu erkennen; in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure in die Lösung gebracht, entsteht rothe Färbung. Auch auf Digitalin prüfe man noch, denn wie Colchicin, ist es der sauren Lösung durch Aether kaum vollständig zu entziehen.

Hat man auf diese Weise die Natur des Alkaloids erkannt, so macht man begreiflich noch bestätigende Versuche, wenn Material dazu vorhanden. Reicht die Menge der Substanz aus, so wird die Wirkung auf ein kleines Thier versucht.

Ist keins von den aufgeführten Alkaloiden nachzuweisen, ohngeachtet die Reagentien auf Alkaloide im Allgemeinen, das Vorhandensein eines Alkaloids dargethan haben, so muss dies ein Alkaloid sein, für welches es an einem sehr charakteristischen Erkennungsmittel noch fehlt, also z. B. Atropin, Aconitin, Delphinin. Für Atropin ist die pupillenerweiternde Wirkung bezeichnend, die an dem Auge einer Katze versucht werden kann. Der liebliche Blumengeruch beim Erhitzen mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon, wird sich wohl selten erkennen lassen (Seite 30). Auf Aconitin prüfe man mit Phosphorsäure (Seite 33).

Wie oben gesagt ist (Seite 38), geht das Morphin bei der Behandlung der durch Natronlauge alkalisch gemachten Alkaloidsalzlösung mit Aether, nicht, oder doch nur in Spuren, in diesen über, sondern bleibt in der alkalischen Flüssigkeit zurück. In dieser Flüssigkeit, sie ist mit M bezeichnet worden, hat man also das Morphin zu suchen. Ich betrachte dies eigenthümliche Verhalten des Morphins als höchst erwünscht für unsern Zweck, weil es die Trennung des Morphins von Strychnin ermöglicht, dessen Reactionen es beeinträchtigt (Seite 29).

Das Morphin lässt sich in der Flüssigkeit M mit grosser Leichtigkeit unmittelbar nachweisen. Man verjagt aus derselben den Aether durch Erwärmen, giebt eine Probe (1 oder 2 CC.) davon in eine Glasröhre und macht sie mit verdünnter Schwefelsäure sauer. Nunmehr setzt man ein Paar Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und ein Körn-

chen Jodsäure zu und schüttelt tüchtig. Rothe Färbung des Schwefelkohlenstoffs, resp. Chloroforms zeigt Morphin an (Seite 25 [1]).

Um das Morphin aus der Flüssigkeit M zu erhalten, wird auf folgende Weise operirt. Man giebt zu der, durch Erwärmen von Aether befreiten Flüssigkeit, wenn sie trübe sein sollte, noch ein wenig Natronlauge hinzu, um sicher alles Morphin zu lösen, und filtrirt sie, wenn nöthig. Hierauf mischt man derselben concentrirte Salmiaklösung zu und lässt sie in einem offenen Gefässe längere Zeit stehen. Durch den Salmiak kommt Ammoniak an die Stelle des Natrons in die Flüssigkeit; das Morphin fällt entweder sogleich nieder, oder scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit in dem Maasse, als das Ammoniak abdunstet, in Krystallen aus, von denen man die Flüssigkeit abgiessen und die man durch Abspühlen reinigen kann.

Noch sicherer lassen sich kleine Mengen von Morphin auf folgende Weise erhalten. Man schüttelt die durch Salmiak ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit M ohne Verzug mit Amylalkohol (reinem Fuselöl); dieser nimmt das Morphin auf und hinterlässt es beim Verdampfen an einer warmen Stelle [2]). Da der Amylalkohol einen weit höheren Siedepunkt hat, also weit weniger flüchtig ist, als Aether, so kann das Lösungsvermögen desselben durch Erwärmen erhöht werden. Die Trennung der Lösung des Morphins in dem Amylalkohol von der wässrigen Flüssigkeit, auf welcher sie schwimmt, wird durch Abgiessen, oder durch eine Saugpipette oder durch einen Trichter bewerkstelligt.

Wenn man auf die erst erwähnte Art und Weise operirte, so unterlasse man nicht, mag sich Morphin ausgeschieden haben oder nicht, die Flüssigkeit nachträglich noch mit Amylalkohol zu behandeln, um Spuren des Alkaloids in diesen überzuführen.

Anstatt die Flüssigkeit M durch Salmiak ammoniakalisch zu machen, kann man dieselbe auch mit Salzsäure erst schwach sauer und hierauf durch Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch machen. Namentlich für die Behandlung mit Amylalkohol halte ich dies für besser.

Die Reinigung des beim Verdampfen der Amylalkohol-Lösung erhaltenen Morphins, wenn sie nöthig sein sollte, wird wesentlich wie die Reinigung anderer Alkaloide ausgeführt. Man löst das Alkaloid in Amylalkohol und schüttelt die Lösung mit heissem Wasser, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Das saure Wasser entzieht dem Amylalkohol das Alkaloid, färbende Stoffe u. s. w. bleiben im Amylalkohol zurück. Durch wiederholtes Schütteln der heissen wässrigen Flüssigkeit mit Amylalkohol lassen sich die färbenden Stoffe vollständig entfernen. Die so gereinigte Alkaloidsalzlösung wird nun mit Ammoniak

---

[1]) Wenn man Natronlauge mit Schwefelsäure übersättigt und die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff und Jodsäure schüttelt, zeigt sich bisweilen eine schwach röthliche Färbung des Schwefelkohlenstoffs.

[2]) Auch aus der von Natron alkalischen Flüssigkeit geht Morphin in den Amylalkohol über, aber nicht so leicht wie aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit.

alkalisch gemacht und ihr durch Schütteln mit Amylalkohol in der Wärme das Morphin entzogen. Der Auszug, verdampft, giebt das Morphin.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass man auch sogleich die erst erhaltene Lösung des Morphins in Amylalkohol, in welcher das Alkaloid möglicherweise mit färbenden Stoffen u. s. w. vorkommt, mit heissem sauren Wasser schütteln und so eine wässrige Lösung von reinerem Alkaloidsalze erzielen kann, aus welcher dann das Morphin durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Amylalkohol übergeführt wird.

Erdmann und v. Uslar sind es, welche den Amylalkohol zur Ausmittlung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zuerst anwandten, und zwar in weit ausgedehnterem Maasse, als es sich aus Vorstehendem ergiebt. Sie empfehlen nämlich, den Amylalkohol allgemein, anstatt des Aethers, als Lösungsmittel für die Alkaloide. Wegen seiner geringen Flüchtigkeit wage ich nicht, ihn für flüchtige Alkaloide zu benutzen, und dass er Morphin zugleich mit den anderen Alkaloiden löst, halte ich für keinen Vorzug. Ueberdies trennt sich der Amylalkohol weit weniger gut von wässrigen Flüssigkeiten als der Aether, der in dieser Beziehung bisweilen schon Last genug macht, und die Lösung der Alkaloide in Amylalkohol liefert beim Verdunsten nicht so leicht Krystalle, wie die Lösung in Aether. Zum Abscheiden des Morphins in oben angegebener Weise ist aber der Amylalkohol ganz vortrefflich. Der widrige Geruch und die den Kopf einnehmende Wirkung des Dunstes sind freilich keine angenehme Zugaben.

Zur Constatirung, dass das, was man auf die eine oder andere Weise gefunden, wirklich Morphin ist, werden nun die S. 25 u. f. mitgetheilten Versuche angestellt. Man bringt in einen oder einige Tropfen Salpetersäure ein Körnchen der Substanz; Morphin färbt die Säure roth. — Man giebt in ein Glasröhrchen etwas Wasser, löst ein wenig Jodsäure darin, fügt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zu und schüttelt. Bleibt der Schwefelkohlenstoff ungefärbt, so setzt man ein Körnchen der Substanz zu; ist sie Morphin, so lagert sich der Schwefelkohlenstoff, nach tüchtigem, anhaltendem Schütteln, roth oder röthlich gefärbt ab. — Ein Paar Körnchen löst man, in einem Schälchen, in Wasser und der eben erforderlichen Menge Salzsäure. Die Lösung lässt man eintrocknen, um jede Spur freier Säure zu entfernen. Von der Lösung (wässrigen) des Rückstandes verwendet man einzelne Tropfen zur Prüfung mit Jodlösung und mit den Lösungen von Platinchlorid, Goldchlorid und Gerbestoff. Die drei ersteren bringen die a. a. O. beschriebenen Fällungen hervor, wenn die Körnchen Morphin sind, während Gerbestofflösung keine Fällung bewirkt. Zu dem Reste der Lösung in dem Schälchen giebt man mit einem Glasstabe höchst verdünnte Eisenchloridlösung; es tritt blaue Färbung ein, beim Vorhandensein von Morphin.

Nach Pikrotoxin, Colchicin und Digitalin hat man in dem Seite 37 mit P bezeichneten Aetherauszuge aus der sauren Flüssigkeit zu suchen,

welche eventuell Alkaloidsalz enthält. Man erinnere sich, dass die Behandlung dieser sauren Flüssigkeit mit Aether zugleich die Entfernung färbender Stoffe bezweckt, die sich daher in dem Aetherauszuge finden. Der beim Verdampfen dieses Auszugs bleibende Rückstand ist deshalb mehr oder weniger stark gefärbt. Er reagirt auch stets sauer (von Weinsäure, Milchsäure), wenn man nicht, wie es vorgeschrieben wurde, die saure Reaction der Flüssigkeit, vor dem Schütteln mit Aether, abgestumpft hat [1]). Man erinnere sich ferner, dass ich gerathen habe, die letzten Aetherauszüge aus der sauren Flüssigkeit für sich zu lassen, da sie fast frei sind von färbenden Stoffen; endlich, dass auch Spuren von Atropin in den Aether übergehen.

Da Pikrotoxin sowohl, als Colchicin und Digitalin, in heissem Wasser löslich sind, so behandelt man den Rückstand im Schälchen mit Wasser, unter Erwärmen, und trennt die Lösung von dem harzartigen Ungelösten. Gelbe Färbung der Lösung deutet hier schon auf Colchicin. Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalk zu neutralisiren, sie einzudampfen, den Rückstand mit Aether auszuziehen, bis zur Erschöpfung, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen.

Man ermittelt nun den Geschmack der Lösung, eventuell, nachdem sie durch Verdunsten concentrirt ist. Pikrotoxinlösung schmeckt stark bitter. Digitalinlösung schmeckt kratzend, ekelhaft.

Einen Tropfen der Lösung prüft man mit Gerbestofflösung; Colchicin und Digitalin (dies wenn die Lösung nicht zu verdünnt) werden dadurch gefällt, Pikrotoxin nicht. Colchicin wird auch durch Jodlösung und Goldlösung gefällt, die beide weder auf Digitalin noch Pikrotoxin wirken. Man denke an die Spuren Atropin.

Auf den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung, lässt man concentrirte Salpetersäure fliessen; die für Colchicin charakteristische violette Färbung lässt sich erkennen, selbst wenn der Rückstand extractartig, braun sein sollte; dann verdünnt man und macht mit Alkalilauge alkalisch, wodurch die rothgelbe Färbung zum Vorschein kommt (S. 30).

Den Verdampfrückstand von einigen Tropfen der Lösung löst man in concentrirter Schwefelsäure, und diese Lösung rührt man mit einem in Bromwasser getauchten Glasstabe um. Digitalin giebt die charakteristische röthliche Färbung (Seite 32). Die späteren Aether-Auszüge aus der sauren Flüssigkeit, für sich verdampft, liefern eventuell Colchicin und Digitalin sehr rein für die Versuche (siehe oben).

Pikrotoxin muss man krystallisirt zu erhalten suchen; die langen

---

[1]) Dass aus einer nur schwach sauer reagirenden Flüssigkeit keine Säure in den Aether übergeht, muss darin begründet sein, dass eine solche nicht freie Säure, sondern saures Salz enthält, welches keine Säure an den Aether abgiebt. Oxalsäure wird bei mir nicht mehr zum Ansäuern genommen, weil sie auch als saures Salz in Aether eingeht.

seidenglänzenden, von einem Punkte strahlig ausgehenden Krystalle, mit dem sich ein Uhrglas überzieht, auf welchem eine weingeistige oder wässrige Lösung von Pikrotoxin langsam verdunstet, sind höchst charakteristisch. Auch beim Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf einem Objectglase entstehen sie und sind dann unter dem Mikroskope leicht zu erkennen.

Leider geben nur sehr reine Lösungen diese charakteristische Krystallisation. Eine solche Lösung wird oft auf folgende Weise erhalten. Man verdampft die wässrige Lösung, zieht den Rückstand mit Aether in gelinder Wärme aus, lässt den abgegossenen Auszug in einem Uhrglase verdunsten, löst den Rückstand, im Glase, in Weingeist, in gelinder Wärme und stellt diese Lösung zum freiwilligen Verdunsten hin. Das Uhrglas erscheint dann ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen.

Sollte die wässrige Lösung sehr gefärbt sein, so giebt man ihr vorsichtig eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu, so lange Fällung entsteht, filtrirt, beseitigt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft das Filtrat oder schüttelt es mit Aether. (Auf diese Weise ist es uns auch gelungen, sehr reines Digitalin für die Digitalinreaction zu erhalten.)

Mit den Krystallen, oder mit einem möglichst reinen Verdampfrückstande werden die Seite 31 angeführten Versuche angestellt. Man macht namentlich eine wässrige Lösung durch einen Tropfen oder ein Paar Tropfen Natronlauge alkalisch, fügt einen Tropfen oder ein Paar Tropfen Fehling'sche Flüssigkeit hinzu und erhitzt; Pikrotoxin bewirkt die Ausscheidung von gelbem oder rothgelbem Kupferoxydul. Bei sehr geringer Menge tritt nur gelbliche Trübung ein.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren zur Auffindung der Alkaloide hat in meinem Laboratorio stets befriedigende Resultate ergeben. Da jeder Praktikant, welcher später in die Lage kommen kann, gerichtlich-chemische Untersuchungen auszuführen, in solchen Untersuchungen geübt wird, so ist es vielfach angewandt worden zur Untersuchung von Speisen, denen sehr kleine Mengen von Alkaloid oder alkaloidhaltigen Substanzen, bisweilen von mehreren Alkaloiden, beigemengt waren. Auch das Digitalin hat sich an dem fraglichen Orte mit aller Sicherheit nachweisen lassen, was ich anfangs bezweifelte, da in einer wässrigen Lösung desselben durch Säuren eine Fällung entsteht. Colchicin und selbst Aconitin sind ebenfalls unzweifelhaft erkannt worden [1]).

---

1) Noch in diesen Tagen hat Herbst eine Speise, welcher 1 Unze Vinum Colchici beigemengt war, verarbeitet. Es resultirte an der betreffenden Stelle ein braunes Extract, das sich mit gelber Farbe in Wasser löste und das mit Salpetersäure und Alkalilauge die Colchicinreaction vollkommen deutlich gab. Es wurde Material für wohl zehn Versuche erhalten. — Aus einer Speise, welcher eine zerkleinerte Aconitknolle (3 Grm,) beigemengt war, erhielt Lages sehr reines Aconitin, durch Phosphorsäure sicher zu erkennen. — Speisen mit 2 Gran Krähenaugenpulver oder 2 Milligrm. Strychnin versetzt, gaben Material genug für verschie-

Die meiste Mühe hat die Auffindung des Pikrotoxins gemacht; sie gelingt uns jetzt ebenfalls sicher. Schmidt[1]) vermochte bekanntlich das Pikrotoxin in einer Flasche Bier zu finden, dem eine Abkochung von 10 bis 12 Grm. Kokkelskörnern zugesetzt war, oder das mit dieser Menge der giftigen Früchte gekocht war. Unmöglich kann ein Sachverständiger wirklich glauben, dass Bier vorkomme, gebraut aus einer Würze, der auf 50 Flaschen 1 Pfund Kokkelskörner zugegeben worden[2]).

Ich will schliesslich übersichtlich zusammenstellen, wo sich bei dem im Vorstehenden beschriebenen Gange der Untersuchung, die verschiedenen Alkaloide, so wie Digitalin und Pikrotoxin finden und wie sie erkannt werden.

I. Aus der sauren oder neutralen wässrigen Lösung in Aether übergehend: Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin (Spuren von Atropin).

Der Wasserauszug des Rückstandes vom Verdampfen des Aetherauszugs ist gelb, wird durch Gerbestoff, Jodlösung, Gold-

---

dene Strychninreactionen. — In einer Speise, der ein Auszug von 15 Grm. Herba Digitalis zugesetzt war, wurde von Bäsecke das Digitalin mit aller Sicherheit nachgewiesen. Ist die Lösung in Schwefelsäure sehr braun, auch wenn man viel Schwefelsäure genommen hat, so vertheilt man die Lösung in zwei Schälchen und macht den Versuch mit Bromwasser in dem einen. Das andere dient zur Vergleichung der Farbe. Oder man giesst reine Schwefelsäure in ein Schälchen und rührt diese mit dem in Bromwasser getauchten Glasstäbchen um, dann giebt man vorsichtig nach und nach von der braunen Lösung zu. Die röthliche Färbung zeigt sich dann ganz deutlich. — Eine interessante Beobachtung will ich hier noch mittheilen. Einem Apotheker, der im vergangenen Frühjahre sein Staatsexamen machte, hatte ich Kartoffelbrei zur gerichtlichen Untersuchung gegeben. Dem Breie war kein Gift beigemischt worden. Bei der Prüfung auf Alkaloide lieferte der Aetherauszug aus der alkalischen Flüssigkeit eine Spur Rückstand, der mit Schwefelsäure übergossen, beim mehrstündigen Stehen, diese sehr schön violett färbte. Dies ist die Solanidinreaction; der Brei enthielt sicher eine Spur Solanin, das bei der Verarbeitung in Solanidin umgewandelt wurde. Der Versuch, mit Kartoffeln wiederholt, ergab ganz dasselbe Resultat. Ich erinnere daran, dass es Frühjahr war, wo die Kartoffeln schon keimten. Im Arbeitshause zu Greifswald erkrankten einst 30 Personen nach dem Genusse von Kartoffelbrei. Grohé hat das Alkaloid in den Kartoffeln nachgewiesen (R. Otto). — Speisen aus Fleisch und Kartoffeln lassen sich beiläufig sehr leicht untersuchen; am mühsamsten zu verarbeiten sind Speisen aus grünen Gemüsen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd, LXXXVII, S. 344.

[2]) Dass es keine Kunst ist, solche Mengen von Pikrotoxin nachzuweisen, versteht sich von selbst. Herbst erhielt nach unserem Verfahren aus einem Biere, welchem auf die Flasche eine Abkochung von 10 Grm. (38 Stück) Kokkelskörnern beigemischt war, soviel Pikrotoxin, dass die Krystalle ein vierzölliges Uhrglas überzogen. Aus einer halben Flasche Bier, die mit einem Auszuge von 1 Grm. (vier Stück) Kokkelskörnern versetzt war, resultirten Krystalle, die ein gewöhnliches Uhrglas ganz überzogen. Den giftigen Substanzen im Biere geht es wie den Gespenstern, man redet davon und Niemand hat sie gesehen. Was in aller Welt soll den Brauer veranlassen, sein Bier betäubend zu machen! würde er von seinem eigenen Biere trinken, wenn er demselben schädliche Stoffe zusetzte! und wäre er nicht in die Hände seiner Arbeiter geliefert! Man sagt, dass in England der Zusatz von betäubenden Substanzen zum Biere nach dem grossartigsten Maassstabe stattfinde; Graham, mit welchem ich noch kürzlich darüber verkehrt, findet das Gerede absurd. In München so gut wie an anderen Orten hört man das Geschwätz, dass das Bier von diesem oder jenem Brauer Kopfschmerzen verursache und doch trinken es die Stammgäste täglich.

lösung gefällt: Colchicin. Charakteristische Reaction mit concentrirter Salpetersäure und Alkalilauge.

Der fragliche Wasserauszug, nicht gelb, wird concentrirt nur durch Gerbestoff gefällt: Digitalin; Geruch beim Erhitzen des Auszugs, namentlich bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. Charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure und Bromwasser.

Der fragliche Wasserauszug auch nicht durch Gerbestoff gefällt; bitterer Geschmack: Pikrotoxin. Krystallisirt zu erhalten; Reductionsprobe mit Fehling'scher Flüssigkeit.

II. Aus der alkalischen wässrigen Lösung in Aether übergehend: Nicotin, Coniin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, auch Colchicin und Digitalin.

Flüssig: Nicotin und Coniin.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide.

Verschiedener Geruch; Nicotin weit löslicher im Wasser als Coniin; die Coniinlösung trübt sich beim Erwärmen, wird durch Chlorwasser getrübt.

Starr: die Uebrigen.

Prüfung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide in möglichst neutraler Salzlösung.

Charakteristische Reactionen:

Veratrin, concentrirte Schwefelsäure.

Narcotin, concentrirte Schwefelsäure und Spur Salpetersäure.

Brucin, concentrirte Salpetersäure, Zinnchlorür.

Strychnin, concentrirte Schwefelsäure und chromsaures Kali, oder umgekehrt.

Colchicin (gelb) wie oben.

Digitalin, wie oben.

Aconitin, Phosphorsäure.

Delphinin, ähnlich wie Aconitin mit Phosphorsäure, giebt aber auch die Digitalinreaction mit Schwefelsäure und Bromwasser.

Atropin, pupillenerweiternde Wirkung, concentrirte Schwefelsäure und molybdänsaures Ammon.

III. In der alkalischen Lösung zurückbleibend: Morphin.

Probe der alkalischen Flüssigkeit ansäuren und mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und Jodsäure schütteln.

Behandeln der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol in der Wärme. Der Verdampfrückstand wie die alkalische Flüssigkeit geprüft. In Salzsäure-Salz (neutrales) verwandelt, mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung geprüft.

Diese übersichtliche Darstellung des Ganges der Untersuchung veranlasst mich, nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass man, seltene Ausnahmen abgerechnet, bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht verschiedene unserer Gifte von einander zu trennen hat, sondern dass fast immer nur ein einziges Gift vorkommt. Die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether ist des Pikrotoxins halber nöthig und man muss begreiflich wissen, dass hier auch Colchicin und Digitalin in den Aether eingehen. Der Rückstand vom Verdampfen des Aetherauszugs kann entweder Pikrotoxin, oder Colchicin, oder Digitalin enthalten, aber nie werden sich alle drei dieser Gifte vorfinden, oder auch nur zwei. Da Morphin nicht mit Sicherheit aus der alkalischen Flüssigkeit in Aether übergeführt werden kann, so ist es zweckmässig, so zu operiren, wie ich es angegeben, abgesehen davon, dass es neben Strychnin vorhanden sein kann (Seite 28 Anmerkung).

Hat man nach unserem Gange der Untersuchung das Gift erst erkannt, so bearbeitet man die mit Aether behandelten Flüssigkeiten noch weiter, um Reste des Gifts zu erhalten, da der Aether viele Alkaloide äusserst schwierig den Flüssigkeiten vollständig entzieht. Ist z. B. das Alkaloid nicht flüchtig, so dampft man die Flüssigkeiten mit *Magnesia usta* ein, kocht den trocknen Rückstand mit Alkohol aus u. s. w. Auch Amylalkohol kommt dann mit Vortheil zur Verwendung.

Der Sachverständige ist begreiflich im Stande, das mitgetheilte Verfahren in speciellen Fällen abzuändern. Bei der Seite 19 erwähnten Vergiftung mit *Tinct. Colchici*, zog Wittstock den Mageninhalt mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure aus, verdunstete den Auszug bei 30° C. bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, behandelte den Rückstand mit Wasser, filtrirte die Lösung von dem reichlich abgesonderten Fette und verdampfte dann wiederum zur Syrupconsistenz. Der Rückstand wurde nun in Wasser gelöst, *Magnesia usta* zugesetzt, um das Alkaloid frei zu machen und dies dann durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der Aetherlösung blieb ein Rückstand, der bitter schmeckte und dessen Lösung in angesäuertem Wasser durch Gerbestoff weiss, durch Platinchlorid gelb und durch Jodtinctur kermesbraun gefällt wurde. Auf ähnliche Weise wurde das Alkaloid aus *Tinct. Colchici* dargestellt.

Wenn unmittelbar ein flüchtiges Alkaloid nachzuweisen ist, kann der von Stas empfohlene Weg etwas abgeändert werden. Man zieht mit Weingeist und Weinsäure oder Oxalsäure aus; verdampft den Auszug, filtrirt die rückständige, wässrige Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Stoffen und destillirt dieselbe, nachdem sie durch Natronlauge alkalisch gemacht. In dem Destillate befindet sich das Alkaloid. Es kann daraus durch Schütteln mit Aether ausgezogen und durch Verdunsten der Aetherlösung erhalten werden, oder man neutralisirt das Destillat mit Oxalsäure, verdampft, um zu concentriren, und schüttelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether, um das Alkaloid frei zu machen und in

Aether überzuführen. Auf diese Weise wurde das Nicotin von Lehmann bei der Vergiftung mit Tabackssauce (Seite 20) abgeschieden, und in meinem Laboratorium ist es so öfters aus einer Cigarre dargestellt worden.

Auf die Eigenschaft der Thierkohle, Alkaloide aus Lösungen aufzunehmen, haben Graham und Hofmann ein Verfahren gegründet, aus absichtlich mit Strychnin versetztem Biere das Strychnin abzuscheiden. Sie liessen das strychninhaltige Bier zwölf Stunden mit Thierkohle in Berührung, unter häufigem Umrühren, wuschen die Kohle einmal oder zweimal mit Wasser aus und kochten sie dann eine halbe Stunde mit Weingeist, unter Anwendung einer Vorrichtung, welche die Dämpfe immer wieder verdichtete. Von dem geistigen Auszuge wurde der Alkohol abdestillirt, die rückständige wässrige Flüssigkeit wurde durch Natronlauge alkalisch gemacht, und ihr durch Schütteln mit Aether das Strychnin entzogen. Der Verdampfrückstand der Aetherlösung gab die Strychninreaction. Abgesehen davon, dass das Absorptionsvermögen der Kohle für Alkaloide nicht hinreichend erforscht ist, kann ich mir auch keinen Fall denken, wo dies Verfahren den Vorzug vor dem oben angegebenen haben würde.

Wenn man das Vorhandensein von Opium darzuthun hat, so kann man zweckmässig so operiren, dass eine Lösung von Meconsäure-Salz resultirt, in welchem sich die Meconsäure mit grosser Leichtigkeit durch Eisenchlorid erkennen lässt. Man behandelt die Substanzen mit Weingeist und einigen Tropfen Salzsäure, verdampft den Auszug, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt von den ausgeschiedenen Stoffen und kocht das Filtrat mit einem Ueberschusse von Magnesia (*Magnesia usta*). Es resultirt eine Lösung von meconsaurer Magnesia. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit Salzsäure an und giebt eine Lösung von Eisenchlorid hinzu. Es entsteht eine dunkel braunrothe Färbung, wenn Meconsäure vorhanden. Da die Meconsäure nur im Opium vorkommt, so ist mit der Meconsäure das Opium nachgewiesen. Sehr kleine Mengen von Opium lassen sich auf diesem Wege finden [1].

---

[1] Ich habe oben, Seite 41, gesagt, dass sich bei gerichtlichen Untersuchungen das Atropin wohl selten durch den Geruch werde erkennen lassen, den es beim Behandeln mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon entwickelt. Während der Correctur dieses Bogens sind nun in meinem Laboratorio Speisen verarbeitet worden, denen *Radix Belladonnae* und *Semen Stramonii* zugesetzt war und in beiden Fällen gab das abgeschiedene Alkaloid den fraglichen Duft. Es waren allerdings 15 Grm. *Radix Belladonnae* und 15 Grm. *Semen Stramonii* genommen, die Versuche auch nur angestellt worden, um zu sehen, ob das Alkaloid sich unverändert erhalte. Man muss molybdänsaures Ammon in reichlicher Menge anwenden, um das Auftreten von schwefliger Säure zu verhindern, wozu die Verunreinigungen des Alkaloids Veranlassung geben, und man muss stark erhitzen. Das im Schälchen festsitzende Alkaloid wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung wurde dem erhitzten Gemische aus Schwefelsäure und aus molybdänsaurem Ammon zugesetzt.

Untersuchung auf metallische Gifte.

Von den Metallen, deren Aufsuchung Gegenstand gerichtlich-chemischer Untersuchungen werden kann, ist vor allen das Arsen zu nennen [1]). Die weisse Farbe des weissen Arseniks (der arsenigen Säure), die Geruchlosigkeit und die fast völlige Geschmacklosigkeit desselben, die Leichtigkeit, mit welcher derselbe, als ein noch nicht ganz verdrängtes Rattengift, in die Hände des Publicums gelangt und zwar im gepulverten Zustande, sind Ursache, dass nicht allein unabsichtliche Vergiftungen damit, durch Verwechslung mit anderen weissen Pulvern, noch immer vorkommen, sondern dass er auch oft genug zum Giftmorde und zu Selbstvergiftungen benutzt wird. Früher, als man den Phosphor noch nicht als Rattengift erkannt hatte, waren Vergiftungen mit weissem Arsenik, durch Verwechslung, sehr häufig.

Verbindungen anderer Metalle dienen weit seltener dem Verbrechen des Giftmordes; häufiger kommen Vergiftungen damit aus Unvorsichtigkeit oder Verwechslung vor und selbst mit solchen Präparaten, von denen man meinen sollte, dass der metallische Geschmack eine Verwechslung unmöglich mache. Flüssigkeiten, die man unschuldig glaubt, werden oft so hastig verschluckt, dass die Verwechslung zu spät klar wird [2]). Zu Selbstvergiftungen finden oft Metallverbindungen Anwendung, welche man Anderen gar nicht beibringen könnte.

Man lese die Lehrbücher oder Handbücher der Toxicologie (Giftlehre) nach, z. B. Hasselt, um es gerechtfertigt zu finden, dass in dem Folgenden, neben Arsen, auf Antimon, Blei, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Zink und Zinn Rücksicht genommen ist, und auch aus meiner Praxis kann ich Gründe für manche dieser Metalle geltend machen. Man denke daran, dass Speisen und Erbrochenes Gegenstände einer gerichtlich-chemischen Untersuchung nicht allein dann werden, wenn absichtlich vollzogene oder

---

[1]) Siehe Anmerkung auf Seite 7.

[2]) Verwechslungen in den Apotheken! In einer Apotheke war zu einer Arzenei *Liq. Ammon caust.* für *Aqua foeniculi* genommen! Die Verwechslung wurde erst erkannt, nachdem das Kind einen Löffel der Arzenei verschluckt hatte.

durch Verwechslung oder Nachlässigkeit herbeigeführte Vergiftungen mit dem Tode endeten, sondern auch dann, wenn der Tod nicht eintrat. Man vergesse ferner nicht, dass die Nachweisung der fraglichen Metalle bei polizeilich-chemischen Untersuchungen vorkommt. Endlich ist zu beachten, dass man bei einer Untersuchung kleine Mengen von manchen der genannten Metalle, z. B. Kupfer, Zinn, finden kann, wenn auch eine Vergiftung mit Präparaten dieser Metalle nicht stattgefunden hat (S. 3).

Mehrere Quecksilberpräparate, so Quecksilbersublimat, Quecksilberoxyd, weisser Präcipitat, erleiden technische Anwendung, sind also Gewerbetreibenden zugänglich; Vergiftungen Anderer und Selbstvergiftungen damit sind vorgekommen. In Holland vergiftete sogar ein Vater sein Kind, dessen Leben versichert war, mit Calomel. — Bleiweiss, Bleizucker, sind vielfach benutzte Bleipräparate. Vor einigen Jahren kam mir bleihaltiges Brot zur Untersuchung; ein Bäckergeselle hatte dem Mehle Bleiweiss beigemischt, um dem Meister einen Schabernack zu spielen. Das Brot war natürlich schwarz (von Schwefelblei), dicht, schwer, ganz ungeniessbar. Durch schlechte Bleiglasur können Speisen bleihaltig werden. Schnupftaback in Bleifolie verpackt, wird bleihaltig. Cayennepfeffer hat man mit Mennige vermischt, um der Farbe willen [1]. — Vergiftung durch Kupfervitriol hat im Braunschweigischen erst kürzlich stattgefunden; das Salz war anhaltend als Abortivmittel angewandt. Dem Brotteige soll Kupfervitriol zugesetzt werden, um besseres Brot daraus zu erzielen. Speisen können in kupfernen Gefässen kupferhaltig werden; man kocht selbst Essig absichtlich in Kupfer, um damit Gurken und Bohnen, für Mixed-Pickels, eine schön grüne Farbe zu geben. Neben Arsen wird bei einer gerichtlichen Untersuchung zugleich Kupfer gefunden werden, wenn das Arsenpräparat Schweinfurter Grün war [2]. — Zinnpräparate werden in der Färberei angewandt und verzinnte Gefässe

[1] Hier und da hat man die üble Angewohnheit, Flaschen unter Anwendung von Bleischrot zu reinigen. In St. Denis bei Paris wurde mir eine Flasche Chablis vorgesetzt, der eigenthümlich schillerte und auffallend schmeckte. Am Boden der Flasche lagen sechs Bleischrote. — Wasser, durch Bleiröhren so bleihaltig geworden, dass man das Metall schmeckte, ist mir auch vorgekommen.

[2] Dass man die Anwendung von Schweinfurter Grün in Fällen erlaubt, wo die nachtheiligen Folgen desselben auf der Hand liegen, ist mir ganz unbegreiflich. Grüne Tapeten und grüne Rouleaux, deren Farbe Schweinfurter Grün, kommen in hiesiger Gegend nur noch selten vor, dafür brilliren jetzt die mit der so giftigen Farbe angestrichenen Ballkleider und Kopfputze. Angestrichen sage ich, denn man kann bekanntlich mit der unlöslichen Farbe nicht färben; die Farbe wird, mit Eiweisslösung angerührt, aufgestrichen, dann dämpft man den Stoff, um das Eiweiss gerinnen zu machen und dadurch die Farbe zu befestigen. Beim Falten, Biegen, Reiben löst sich die Farbe ab, also beim Verarbeiten des Stoffs und beim Tragen. Man muss sich wundern, dass sich Näherinnen dazu verstehen, solche Stoffe zu verarbeiten. Und was wird später daraus? Puppenkleider! Nach meinem Dafürhalten verdient jeder der Fabrikanten, der mit Arsenikgrün beklebte Stoffe fabricirt, ohne Weiteres das Zuchthaus. Die Farben der Tuschkasten und Spielsachen werden jetzt besser überwacht. Eine Vergiftung durch das Schweinfurter Grün eines Tuschkastens ist mir vorgekommen; eben so eine Vergiftung durch das grüne Brett, auf welchem ein Schäfchen stand. Zwei Kinder, denen das Schäfchen als Weihnachtsgeschenk gegeben war, verloren das Leben durch das Geschenk.

machen Speisen leicht zinnhaltig (Seite 3). — Durch Gefässe von Zink oder verzinkte Gefässe kann Zink in Speisen kommen. Zinkweiss wird jetzt häufig anstatt des Bleiweiss benutzt; Zinkvitriol kann mit Bittersalz verwechselt werden. — Absichtliche Vergiftung durch das höchst ätzende, rothe chromsaure Kali ist kürzlich berichtet worden; auch eine Vergiftung durch Butterbrot, das dem Staube des Salzes ausgesetzt war, hat stattgefunden. — Brechweinstein ist mit Weinstein verwechselt worden und bei vermutheten Vergiftungen wird Brechweinstein wohl als Brechmittel gegeben.

In der folgenden Anleitung zur Ermittelung der metallischen Gifte soll der Fall vorausgesetzt werden, dass das Gift in Speisen, Erbrochenem, Mageninhalt u. s. w. aufzusuchen ist, dass es also mit organischen Stoffen gemengt ist. Das einfachere Verfahren in anderen Fällen ergiebt sich dem sachverständigen Chemiker von selber [1]). Gleichgültig ist es, ob die Untersuchung unmittelbar auf das eine oder andere dieser Gifte, oder auf diese Gifte im Allgemeinen gerichtet sein kann, und ob der Untersuchung auf Metallgifte die Untersuchung auf giftige Alkaloide, Blausäure, Phosphor vorausging. In dem letzteren Falle kommen alle Rückstände von der früheren Untersuchung zur Verwendung.

Es ist früher, Seite 6, gesagt worden, dass der chemischen Untersuchung die genaue Durchsuchung der Substanzen vorangehe, dass man namentlich nach Körnchen weissen Arseniks oder Fliegensteins zu suchen habe. Wie, ist a. a. O. beschrieben. Hat wirklich eine Vergiftung mit diesen Giften stattgefunden, so finden sich solche Körnchen in der Regel, denn Lösungen von weissem Arsenik oder von löslichen Arsensäure-Salzen kommen selten vor.

Dass die Körnchen weisser Arsenik resp. Fliegenstein sind, muss nun constatirt werden und nichts ist leichter als das. Angenommen, es seien weisse Körnchen gefunden worden.

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engeren Theil einer Glasröhre, welche die in Fig. 3 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es in die

Fig. 3.



zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt und schiebt dann ebenfalls in diesen engeren Theil, ziemlich dicht über das Körnchen, einen zarten

[1]) Ich sage nicht ohne Absicht, dem sachverständigen Chemiker. Als ich, in dem Seite 4 in der Anmerkung angeführten Falle, den Rost vom Ofen in die Apotheke brachte, fragte ich die beiden anderen Sachverständigen, wie sie meinten, dass derselbe zu behandeln wäre. Die Antwort war, er solle mit Salzsäure und chlorsaurem Kali behandelt werden.

Längssplitter gut ausgeglühter Kohle, den man mit einem scharfen Federmesser von einer Kante der Kohle abgeschnitten hat.

Hierauf erhitzt man, durch eine sehr kleine Flamme der Spirituslampe, den Kohlensplitter zum Glühen, wobei man die Glasröhre fast horizontal hält, und hebt dann, sobald der Splitter völlig glüht, die Oeffnung der Röhre immer höher, so dass die Röhre eine immer mehr schräge Richtung erhält und dadurch die Stelle, wo das Körnchen liegt, ebenfalls in die Flamme gelangt. War das Körnchen arsenige Säure, so verdampft es; aus dem Dampf scheidet sich, beim Durchgange durch die glühende Kohle, das Arsen aus, und dies legt sich, wie aus Fig. 4 zu ersehen, als

Fig. 4.



schwarzer oder braunschwarzer glänzender Anflug (Arsenspiegel) über der erhitzten Stelle an.

Erhitzt man diesen Anflug von metallischem Arsen, so verdampft er, wird oxydirt und giebt in dem weiten Theile der Röhre ein Sublimat von kleinen, glänzenden Krystallen der arsenigen Säure (Fig. 5), welche

Fig. 5.



mittelst der Loupe oder mittelst des Mikroskops als Octaëder zu erkennen sind.

Bricht man den engeren Theil der Glasröhre hinter dem Metallspiegel ab [1]) und erhitzt man die Stelle, wo sich der Spiegel befindet, in einer sehr kleinen Spiritusflamme, wobei man die Röhre nur wenig geneigt, das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält, so zeigt sich da, wo der Arsendampf in die Flamme tritt, eine bläulich weisse Färbung der Flamme und es ist der charakteristische knoblauchartige Arsengeruch sehr deutlich wahrzunehmen, wenn man die Röhre schnell unter die Nase bringt.

Der gelungene Reductionsversuch, der Geruch des verdampfenden Arsenspiegels, die Verwandlung desselben in ein weisses krystallisirtes Sublimat sind hinreichend, um zu beweisen, dass das dem Versuche unterworfene weisse Körnchen aus arseniger Säure bestand.

Hat man mehrere Körnchen der arsenigen Säure gesammelt, so macht man vor Allem noch einen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem

---

[1]) Man ritzt dazu das Glas mit einer der zarten Feilen, welche die Gestalt einer Klinge haben, flach und sehr dünn sind, oder ritzt es mit einem Diamanten. Dreikantige Feilen sind viel zu roh und grob für den Zweck. Das Ritzen muss mit leichter Hand geschehen, das Glas darf dabei nicht zerbrochen, nicht zerdrückt werden. Die Feile wird benetzt.

Arsenspiegel als *Corpus delicti* zu den Acten liefern zu können; die übrigen Körnchen benutzt man zu anderen Versuchen.

Man bringt ein Körnchen in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, schüttet ein wenig trocknes essigsaures Kali oder Natron darauf und erhitzt, um das durch den Geruch nicht zu verkennende Alkarsin (Kakodyloxyd) zu bilden.

Man prüft eine heiss bereitete wässerige Lösung der, in einer kleinen Reibschale von Achat zerriebenen Körnchen, mit salpetersaurem Silberoxyd, indem man der Lösung einige Tropfen der Silberlösung zusetzt und dann äusserst vorsichtig, mit einem dünnen Glasstabe, verdünnte Ammoniakflüssigkeit nach und nach zugiebt, wodurch der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd entsteht.

Man giebt zu der, mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung eines Körnchens, frisch bereitetes, starkes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Man oxydirt ein Körnchen zu Arsensäure, durch Erhitzen mit Salpetersäure in einer Glasröhre, verjagt den Ueberschuss der Salpetersäure, setzt dann einige Tropfen Silberlösung und hierauf vorsichtig Ammoniakflüssigkeit hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd entstehen zu lassen.

Man oxydirt ein Körnchen auf gleiche Weise, in einer Glasröhre, zu Arsensäure, übersättigt die Lösung stark mit Ammoniakflüssigkeit und giebt eine salmiakhaltige Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu (Seite 10), um den krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia zu erzeugen.

Man verwendet ein Körnchen zur Bildung von Arsenwasserstoffgas auf die Weise, wie es unten gelehrt werden wird.

Sind dunkle Körnchen oder Flittern gefunden, so erweisen sie sich als Fliegenstein durch folgendes Verhalten. Sie geben, in der Glasröhre (Fig. 3) für sich erhitzt, einen Arsenspiegel. — Sie verbreiten auf glühender Kohle den knoblauchartigen Arsengeruch. — Sie geben, mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, nach vollständig erfolgter Auflösung, eine Lösung von Arsensäure, bei unvollständiger Auflösung eine Lösung von arseniger Säure. Diese Lösungen prüft man, wie die entsprechenden Lösungen der Körnchen der arsenigen Säure, mit Silbersalz und Magnesiasalz, wenn man zu Arsensäure oxydirt hat; mit Silbersalz und Schwefelwasserstoff, wenn man zu arseniger Säure oxydirt hat.

Ist nun auch durch das Auffinden von weissem Arsenik oder Fliegenstein in fester Form eine Arsenvergiftung schon erwiesen, die Substanzen werden doch noch weiter behandelt, schon um ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Gifts zu erhalten, und dass eine weitere Untersuchung stattfinden muss, wenn die fraglichen Gifte in fester Form nicht gefunden wurden, versteht sich von selbst. Man vergesse auch nicht, dass Speisen, Erbrochenes, Mageninhalt, Darminhalt, Harn, Organe getrennt zu unter-

suchen sind und dass nicht in allen weisser Arsenik oder Fliegenstein in fester Form sich finden können.

Die erste Operation ist die Zerstörung der organischen Stoffe und Lösung der Gesammtmenge der vorhandenen Metalle.

Man giebt die zu untersuchenden Substanzen, nachdem dieselben, wenn dies nöthig, auf passende Weise zerkleinert worden sind und dies nicht früher geschehen ist, in eine Porzellanschale, fügt reichlich mässig starke Salzsäure [1]) hinzu und, erforderlichen Falls, soviel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Sind die zu untersuchenden Massen verdünnt, so macht man sie, ehe man die Salzsäure zugiebt, so z. B. bei Harn, Galle, Blut, mit kohlensaurem Natron neutral oder schwach alkalisch und verjagt das Wasser, so weit es erforderlich, durch Verdampfen. Die Schale wird nunmehr auf ein Wasserbad oder Dampfbad gestellt und dem sauren Inhalte sogleich etwas chlorsaures Kali zugegeben. Wenn die Schale die Temperatur des Bades angenommen hat, setzt man in Zwischenräumen von etwa 5 Minuten von dem Salze noch so lange zu, bis der Inhalt hellgelb geworden ist. Erhitzen, wenigstens längeres Erhitzen, der salzsäurehaltigen Masse vor dem Zugeben von chlorsaurem Kali, ist unstatthaft, da beim Vorhandensein von arseniger Säure Chlorarsen weggeht. Dies ist nicht der Fall, wenn die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist, wie es durch Zusatz von chlorsaurem Kali geschieht. Es gilt daher durchweg als Regel, niemals eine Flüssigkeit, worin neben arseniger Säure Salzsäure vorhanden ist, zu erhitzen oder gar zu verdampfen.

Wenn der Inhalt der Schale die angegebene Beschaffenheit angenommen hat, nämlich hellgelb geworden ist, setzt man nochmals eine etwas grössere Menge chlorsaures Kali hinzu, und nun erhitzt man, bis der Geruch nach Chlor verschwunden ist. Dann lässt man erkalten, bringt den Inhalt der Schale, verdünnt, wenn es nöthig scheint, auf ein genässtes weisses Filter, bei grossen Quantitäten auch wohl auf ein leinenes Seihetuch, und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Er wird nicht weggegeben, sondern für eventuell weitere Untersuchung zurückgestellt. Wir wollen ihn mit R bezeichnen. Beträgt die durch Auswaschen erhaltene, in einem besonderen Gefässe aufgefangene Flüssigkeit viel, so verdampft man dieselbe in einer Porzellanschale, im Wasserbade, und mischt sie, nachdem sie concentrirter geworden, dem ersten Filtrate zu.

---

[1]) Die Salzsäure muss durchaus durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas von Arsen befreit sein. Alle, nicht so gereinigte, wenn auch im Handel als rein gehende Salzsäure enthält noch nachweisbare Spuren von Arsen. Die Reinigung nimmt mehrere Tage in Anspruch. Man verdünnt die Säure auf das specif. Gewicht 1,12 bis 1,10, leitet gewaschenes Schwefelwasserstoffgas anhaltend ein, lässt sie an einem temperirten Orte 24 Stunden stehen, filtrirt oder decantirt, wiederholt das Einleiten u. s. w. Erst nach 3- bis 4maliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff wird sie frei von jeder nachweisbaren Spur von Arsen. Die Apotheker sollten verpflichtet werden, so gereinigte Säure vorräthig zu halten. Das Filterpapier muss feines, weisses sein, graues ist arsenhaltig vorgekommen.

Das Wesen der ganzen Operation leuchtet dem Sachverständigen ein. Das Chlor, oder die Chlorverbindungen, welche beim Zusammentreffen von chlorsaurem Kali und Salzsäure frei werden, wirken zersetzend auf die organischen Stoffe und verwandeln die oben aufgeführten Metalle, wie sie auch vorkommen mögen, selbst als Schwefelmetalle [1]) in Verbindungen, welche von der sauren Flüssigkeit gelöst werden. Nur etwas Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd können ungelöst bleiben. Die Operation bietet keine Schwierigkeit dar, verlangt nur richtiges Gefühl für die Menge der anzuwendenden Agentien, den Grad der Verdünnung u. s. w. Man sei nicht sparsam mit der Salzsäure, denn nur in einer sehr stark sauren Masse vermag das chlorsaure Kali zu wirken. Oft fehlt es an Säure, wenn man meint, dass es an chlorsaurem Kali fehle. Die Portionen chlorsaures Kali, welche man nach und nach einträgt, können, nach der Menge der Masse, etwa 1 bis 4 Grm. (bis 1 Drachme) betragen. Sollte während der Operation der Inhalt der Schale, durch Verdunstung, zu dick werden, so setzt man etwas Wasser oder verdünnte Salzsäure zu. Ein grosser Ueberschuss an Salzsäure ist aber am Ende der Operation zu verdampfen.

Das Verfahren, die organischen Stoffe, bei der Untersuchung von Speisen, Contentis u. s. w. auf Metalle, mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure zu zerstören, hat mit Recht alle früher zu diesem Zwecke vorgeschlagenen und angewandten Verfahren verdrängt. Diese älteren Verfahren haben daher nur noch historisches Interesse und manche derselben dürfen nur nach dem damaligen Stande der Wissenschaft beurtheilt werden, erscheinen jetzt ganz unzulässig [2]).

---

1) Diese können durch Fäulniss der organischen Stoffe entstehen.

2) Ich habe sie während meiner Praxis alle durchgemacht. Man rührte die Substanzen mit Wasser an und leitete tagelang Chlorgas durch die Flüssigkeit. — Um die Substanzen der Einwirkung des Chlorgases zugänglicher zu machen, kochte man dieselben auch wohl mit Kalilauge bis zur möglichst vollständigen Auflösung, säuerte die Lösung mit Salzsäure an, wobei eine flockige Ausscheidung erfolgte, und behandelte nun die Flüssigkeit mit Chlorgas. — Gar nichts werth war das Verfahren, die vorstehend erwähnte alkalische Lösung mit Salzsäure anzusäuern und die saure Flüssigkeit von dem was sich ausgeschieden zu trennen. Beim Kochen der Proteinstoffe (Eiweisskörper) mit Kalilauge entsteht bekanntlich Schwefelkalium, das beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure Schwefelwasserstoff giebt. Durch dies wurde Arsen und wurden andere Metalle als Schwefelmetalle gefällt, der Untersuchung entzogen. Ich habe zuerst hierauf aufmerksam gemacht, nachdem mir Arsen bei einer Untersuchung nach diesem Verfahren entgangen war. — Dass die anhaltende Digestion der Substanzen mit Salzsäure, um die Metalle, und namentlich die arsenige Säure in Lösung zu bringen, welche ich früher selbst empfahl, unzulässig ist, liegt jetzt auf der Hand. Es kann dabei viel Arsen als Chlorarsen fortgehen, abgesehen davon, dass die Salzsäure nicht auf Schwefelmetalle, so nicht auf Schwefelarsen, wirkt und dass eine sehr unvollständige Zersetzung der organischen Stoffe stattfindet. Verbessert wurde das Verfahren dadurch, dass man die Digestion mit der Salzsäure in einer Retorte ausführte, den Rückstand, zur möglichsten Ausfällung organischer Stoffe, mit Weingeist behandelte und den geistigen Auszug mit dem Destillate mischte. — Danger und Flandin empfahlen die Zerstörung der organischen Stoffe durch concentrirte Schwefelsäure. Die Substanzen (das Verfahren wurde vorzüglich für Organe empfohlen) wurden in einer Porzellanschale mit $1/6$ bis $1/4$ ihres Gewichts der Säure erhitzt. Anfangs entsteht

Das Verfahren ist, selbstverständlich, auch anwendbar, wenn Leichen zu untersuchen sind, welche schon seit Monaten oder Jahren begraben waren. Man ist dann meistens genöthigt, die ganze Masse der durch Fäulniss in einander verflossenen, oder auch eingetrockneten Weichtheile der Untersuchung zu unterwerfen. Man trennt die Weichtheile und namentlich die, welche die Unterleibsorgane gewesen sein können, von den Knochen und behandelt sie mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Bisweilen muss man auch die Knochen in den Kreis der Untersuchung ziehen. Dass sich in den Knochen stets eine geringe Menge Arsen finde, wie es zu einer Zeit, besonders von Orfila, wenn ich nicht irre, behauptet wurde, hat sich nicht bestätigt [1]).

In dem fraglichen Falle, nämlich bei der Untersuchung von Leichen auf Arsen, ist aber auch noch ein anderes, von Wöhler und v. Siebold angegebenes Verfahren, die organischen Stoffe zu zerstören, anwendbar und von denselben besonders für nicht zu alte Leichen empfohlen. Die Weichtheile werden in einer grossen Schale von ächtem Porzellan, die auf einem Sandbade steht, mit mässig starker, reiner Salpetersäure übergossen und unter Umrühren, mit Hülfe von Wärme, nach und nach so zerstört und aufgelöst, dass eine gleichförmige breiartige Masse entsteht. Diese wird nun mit einer concentrirten Lösung von reinem Kalihydrat oder kohlensaurem Kali gesättigt und dann wird derselben noch ohngefähr eben so viel, als das Gewicht der Weichtheile betrug, fein zerriebener reiner Salpeter beigemischt. Die ganze Masse wird dann, unter beständigem Umrühren, möglichst zur Trockne verdampft, und der trockne Rückstand nun nach und nach, in kleinen Antheilen, in einen neuen, reinen, bis zum schwachen Glühen erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Hierdurch wird alle organische Substanz verbrannt und das Arsen, wenn es

---

ein schwarzer Brei, aber bei fortgesetztem Erhitzen wird dieser in eine Masse vom Ansehen trockner Kohle verwandelt. Man erkennt sofort, dass bei diesem Erhitzen alles Arsen als Chlorarsen weggehen kann, weil es in den Substanzen nie an Kochsalz, überhaupt Chloriden fehlt. Ich will deshalb von der weiteren Behandlung der kohligen Masse, aus welcher allerdings ein wasserklarer Auszug zu erhalten war, nicht reden.

[1]) Man hat bekanntlich in fast allen ocherigen Absätzen der Eisenwässer Arsen aufgefunden. Von der Ansicht ausgehend, dass das Vorkommen des Arsens in keinem Zusammenhange stehe mit dem Vorhandensein des Eisens, dass das sich ausscheidende Eisenoxyd nur als Fällungsmittel für die Arsensäure diene und dieselbe unseren Reagentien zugänglich mache, dachte ich, es müsse sich Arsen in allen Ablagerungen aus Wasser finden. Ich liess deshalb Kesselstein aus einem Dampfkessel auf Arsen untersuchen und gleich bei der ersten Untersuchung wurden aus $1\frac{1}{2}$ Pfd. desselben schöne und deutliche Arsenflecken auf Porzellan erhalten. Herr v. Poellnitz fand ausserdem Kupfer, Blei, Zinn, die natürlich, zum Theil wenigstens, durch die Röhrenleitung hineingekommen sein werden, auch Antimon war vorhanden. Verhältnissmässig noch weit mehr Arsen gab mir der Kesselstein aus dem Theekessel meiner Küche; 10 Unzen davon lieferten einen starken Arsenspiegel in der Glasröhre und grosse deutliche Flecken auf Porzellan. Man wird sicher in fast allen Brunnenwässern und Quellwässern Arsen finden, wenn man nur hinreichend grosse Mengen davon verarbeitet. Ich würde mich über einen constanten geringen Gehalt der Knochen an arsensaurem Kalke nicht wundern.

vorhanden war, in arsensaures Kali, welches feuerbeständig ist und in der verbrannten Masse bleibt, verwandelt. Es ist wichtig und nicht ganz leicht, die richtige Menge von Salpeter zu treffen. Nimmt man zu wenig, so bleibt organische Substanz unverbrannt, und es kann sich dann aus der kohlehaltigen Masse Arsen verflüchtigen; nimmt man zu viel, so wird nachher die weitere Behandlung der Masse viel schwieriger. Am besten ist es, mit dem Gemische vorläufig kleine Proben zu machen, indem man es in einen kleinen glühenden Tiegel wirft, und beobachtet, ob die Masse nach der Verpuffung vollkommen weiss ist. So lange sie schwarz, kohlehaltig bleibt, muss mehr Salpeter zugemischt werden.

Die Masse, welche nach der Verpuffung im Wesentlichen kohlensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Kali enthält und arsensaures Kali enthalten kann, wird mit der kleinsten zur Lösung des Löslichen erforderlichen Menge siedenden Wassers behandelt und die Lösung, ohne dass man sie von dem darin suspendirten kohlensauren Kalke und der Kieselerde, überhaupt dem Ungelösten, abfiltrirt, in einer Porzellanschale mit soviel concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, dass dadurch beim Erhitzen des entstehenden Salzbreies alle salpetrige Säure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben werden. Auf diesen Umstand hat man sehr zu achten.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit wenigem kalten Wasser angerührt und die Flüssigkeit von der grossen Menge des schwefelsauren Kalis abfiltrirt. Letzteres wird mit kaltem Wasser abgewaschen. Das Filtrat gemischt mit dem Waschwasser wird nun weiter verarbeitet; es ist natürlich völlig frei von organischen Stoffen.

Gehen wir wieder zu der Flüssigkeit zurück, welche durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali resultirte. Wurde die Behandlung mit gehöriger Sorgfalt, wie angegeben, ausgeführt, so ist diese Flüssigkeit gelblich, vollkommen klar. In derselben lassen sich nun schon einige Metalle mit Sicherheit durch Reagentien vorläufig erkennen, wenn sie in nicht zu kleiner Menge darin vorkommen.

Eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt, wird blau, wenn Kupfer zugegen ist. Die Färbung zeigt sich am Deutlichsten, wenn man hinter das Probeglas ein Stück weisses Papier hält. Das Blau zieht sich um so mehr ins Grün, je mehr gelb die Flüssigkeit ist. — Blankes Eisen, (polirte, abgeriebene, reine Federmesserklinge oder starke Stricknadel) wird verkupfert. — Blutlaugensalz ist hier zur Erkennung von Kupfer fast nie anwendbar, weil fast stets Eisensalz vorhanden ist, das die Reaction ganz undeutlich macht.

Die Gegenwart von Blei in der Flüssigkeit kann durch Schwefelsäure erkannt werden. Man giebt zu einer Probe nach und nach, tropfen-

weise, reine, etwas verdünnte Schwefelsäure; eine entstehende weisse Trübung spricht für das Vorhandensein von Blei [1]).

Auch Quecksilber wird sich in der Flüssigkeit durch Zinnchlorür, das weisse Trübung hervorbringt, und durch Kupfer, das amalgamirt wird, erkenen lassen (siehe unten).

Mag man nun durch diese vorläufige Prüfung die Gegenwart des einen oder anderen Metalls erkannt haben oder nicht, es wird nun zur Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff geschritten. Von den Metallen, nach denen wir suchen, werden Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Blei, Quecksilber aus saurer Flüssigkeit gefällt, als Schwefelmetalle; nicht gefällt werden: Zink und Chrom.

Man leitet durch die hinreichend verdünnte Flüssigkeit, die sich in einem Kolben befindet, welcher erhitzt werden kann, anhaltend einen langsamen Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoffgas.

Entsteht ein dunkler Niederschlag, so sind Kupfer, Blei oder Quecksilber vorhanden. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken leicht zu Boden; Schwefelkupfer ist schwarzbraun, hydratisch, setzt sich weniger leicht ab, die Flüssigkeit bleibt lange braun; aus siedend heisser Flüssigkeit fällt es grünlich-schwarz, und nicht hydratisch nieder. Das Blei wird beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases häufig zuerst als zinnoberrothes Chlorosulfuret gefällt, das erst nach und nach in schwarzes Schwefelblei übergeht. Quecksilber scheidet sich ebenfalls bisweilen anfangs als helles Chlorosulfuret aus. Hat man hier, oder schon durch die vorläufige Prüfung, das Vorhandensein von Blei erkannt, so wäscht man den Rückstand R von der Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (Seite 55) noch mit warmem Wasser aus, um zu sehen, ob sich noch Chlorblei darin befinde. Später kann dann dieser Rückstand noch auf schwefelsaures Bleioxyd untersucht werden; er wird deshalb noch ferner aufbewahrt [2]).

Ist der entstandene Niederschlag nicht dunkel, so können die genannten Metalle, Kupfer, Blei, Quecksilber, nicht vorhanden sein; es können nur Arsen, Antimon oder Zinn vorkommen, oder es ist gar kein Metall vorhanden, denn ein geringer Niederschlag entsteht auch dann, er besteht aus organischen Stoffen, ist deshalb begreiflich um so stärker, je unvollständiger diese Stoffe zerstört waren. Es wird vorausgesetzt, dass man das Chlor vollständig verjagt hatte. Obgleich das Schwefelantimon unter ge-

---

[1]) Bringt ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der verdünnten Probe sogleich eine weisse Fällung hervor, so ist ein Bariumsalz vorhanden (kohlensaurer Baryt ist sehr giftig). — [2]) Auch Silber wird sich eventuell, als Chlorsilber, in diesem Rückstande finden, auch schwefelsaurer Baryt. Ich will bemerken, dass man es in meinem Laboratorio jetzt vorzieht, das Blei, wenn es in der Flüssigkeit erkannt worden ist, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelsäure möglichst zu beseitigen. Der Niederschlag, schwefelsaures Bleioxyd, wird untersucht (siehe später). Ist Baryt nachgewiesen, so wird dieser, selbstverständlich, jedenfalls durch Schwefelsäure ausgefällt.

wöhnlichen Umständen orangefarben niederfällt, hier scheidet es sich unrein gelb aus.

Kommt beim Einleiten des Schwefelwasserstoffgases nicht sogleich ein Niederschlag zum Vorschein, so kann demohngeachtet Arsen vorhanden sein. Man bedenke, dass das Arsen als Arsensäure vorhanden ist, die durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam zersetzt wird.

Mag sich daher die Flüssigkeit gegen Schwefelwasserstoff verhalten, wie sie wolle, das Einleiten des Gases muss lange Zeit fortgesetzt werden und zwar während die Flüssigkeit auf 50 bis 60° R. erhalten wird. Schliesslich lässt man sie unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt sie nun, gut bedeckt, 24 Stunden lang an einen temperirten Ort. Sollte sie nach dieser Zeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, so wiederholt man das Einleiten des Gases, wie angegeben, und dies so lange, bis die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen noch stark nach dem Gase riecht. Auf diese Weise, aber nur so, nämlich durch sehr anhaltendes und wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, wird endlich alles in der Flüssigkeit vorhandene Arsen als Schwefelarsen gefällt.

Bei sehr geringen Mengen von Arsen scheidet sich das Schwefelarsen erst beim Eindampfen der Flüssigkeit ab, geht es erst dann zu Flocken zusammen. Dies Eindampfen ist daher eventuell nicht zu unterlassen, und in die concentrirte Flüssigkeit leitet man abermals Schwefelwasserstoffgas.

Da arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff weit leichter und schneller zersetzt wird als Arsensäure, so hat man vorgeschlagen, die Arsensäure in der fraglichen Flüssigkeit, vor deren Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, mittelst schwefliger Säure zu arseniger Säure zu desoxydiren. Man erhitzt dazu die Flüssigkeit im Wasserbade, und giebt zu ihr eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure, oder von schwefligsaurem Natron, so lange bis der Geruch nach schwefliger Säure deutlich hervortritt und sich einige Zeit erhält, wonach man das Erhitzen fortsetzt, bis sich dieser Geruch vollständig wieder verloren hat. Wöhler, von welchem dieser Vorschlag ausging, hat indess später selbst wieder die Anwendung der schwefligen Säure aufgegeben. Fresenius empfiehlt sie.

Der Niederschlag, wie er auch beschaffen sein mag, wir wollen ihn mit N bezeichnen, wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit, welche noch kräftig nach Schwefelwasserstoff riechen muss, auf ein Filter gebracht und sorgfältigst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man verwende feines, mit Säure ausgewaschenes Filtrirpapier zu dem Filter und beachte, dass die Grösse des Filters nicht durch die Menge der Flüssigkeit, sondern durch die Menge des Niederschlags bestimmt wird, indess nehme man das Filter nicht zu klein (Höhe etwa 6 Centimeter, oder $2^1/_4$ Zoll). Einen Theil der Flüssigkeit zu decantiren gelingt nur dann, wenn man beim Stehen der Flüssigkeit den an der Glaswand haftenden Theil des Niederschlags durch vorsichtiges Rühren zum

Niedersinken gebracht hat. Es ist immer zweckmässig, das Filtrat von dem Niederschlage einzudampfen und nochmals mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Die Schwefelmetalle, welche in dem auf dem Filter gesammelten Niederschlage sich befinden, oder befinden können, zerfallen in solche, welche von Schwefelammonium gelöst werden; und solche, welche unlöslich sind in Schwefelammonium. Zu den ersteren gehören Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn; zu den letzteren: Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Nur die letzteren sind dunkel, ob von ihnen das eine oder das andere vorhanden, ergiebt sich also schon aus der Farbe des Niederschlags.

Der Niederschlag wird, noch ganz feucht, mit Schwefelammonium behandelt, das mit ammoniakalischem Wasser etwas verdünnt ist. Die Behandlung lässt sich auf dem Filter selbst ausführen. Man tröpfelt das Schwefelammonium auf und vermischt den Niederschlag, mittelst eines zarten Federbarts damit. Nimmt man anfangs nur wenig Schwefelammonium, so ist es möglich, einen ganz gleichförmigen, dünnen Brei zu erhalten, der sich durch mehr Schwefelammonium dann gut weiter verdünnen oder lösen lässt. Man kann auch das Schwefelammonium in einer Spritzflasche anwenden, den Niederschlag damit aufzurühren.

Die von dem Filter ablaufende Flüssigkeit ist fast immer braun gefärbt; nachdem sie abgeflossen, süsst man das Filter, eventuell das Ungelöste, sorgfältig mit Wasser aus, dem etwas Schwefelammonium zugegeben ist. Sämmtliche abgelaufene Flüssigkeit, auch die durch Aussüssen erhaltene, wird dann in einem Porzellanschälchen bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Der Verdampfrückstand mag B heissen; der Rückstand auf dem Filter mag mit A bezeichnet werden.

Anstatt den Niederschlag auf dem Filter in angegebener Weise mit Schwefelammonium zu behandeln, kann man auch das Filter mit dem feuchten Niederschlage in einem Schälchen vorsichtig ausbreiten, natürlich so, dass die Seite mit dem Niederschlage nach oben liegt, und die Digestion mit verdünntem Schwefelammonium in dem Schälchen ausführen, wobei, in vorhin angegebener Weise, auf Zertheilung von Klumpen Bedacht zu nehmen ist. Die entstehende Lösung wird abfiltrirt, das Schälchen sorgfältig nachgespühlt, schliesslich, wenn das darin liegende Papier nicht ganz frei von Ungelöstem sein sollte, das Papier auch mit auf das neue Filter gebracht. Das Filtrat, eingedampft, liefert begreiflich wieder B, der Rückstand auf dem Filter ist A.

Oder man stösst die Spitze des Filters, auf welchem sich der Niederschlag befindet, während es noch im Trichter liegt, mit einem dünnen Glasstäbchen durch, spühlt den Niederschlag mit Hülfe einer Spritzflasche, die verdünntes Schwefelammonium enthält, in ein Kochfläschchen oder Becherglas und digerirt ihn in diesem mit dem Schwefelammonium. Auch hier trennt man dann die entstandene Lösung von dem Ungelösten durch ein Filter und dampft die Lösung ein.

Wenn der Niederschlag härtere Klumpen enthält, wie es der Fall ist, wenn man beim Fällen mit Schwefelwasserstoffgas die Flüssigkeit stark erhitzte, so muss die Behandlung desselben mit Schwefelammonium auf eine der letzteren beiden Weisen geschehen, um die Klumpen zertheilen zu können. Eben so, wenn der Niederschlag auf dem Filter sehr schleimig ist, die Flüssigkeit vom Filter nicht klar abläuft.

War der Niederschlag schwarz oder schwarzbraun, so hat die Behandlung desselben mit Schwefelammonium begreiflich vorzüglich den Zweck, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle von den darin löslichen zu befreien, eine Trennung beider zu bewerkstelligen. Allerdings wird meistens nur ein einziges Metallgift vorhanden sein, aber der Fall ist doch möglich, dass mehrere zugleich vorkommen; man denke an Schweinfurter Grün, bedenke, dass Brechweinstein gegeben sein konnte. Ich will übrigens bemerken, dass, wenn der Niederschlag Schwefelkupfer enthält, von diesem meistens etwas vom Schwefelammonium gelöst wird, namentlich, wenn man dies concentrirt anwendet und die Fällung des Niederschlags nicht sehr heiss bewerkstelligt wurde [1]).

Wozu aber die Behandlung des Niederschlags mit Schwefelammonium, wenn der Niederschlag hell ist, wenn also eine Trennung des Schwefelarsens, Schwefelantimons, Schwefelzinns, von Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefelquecksilber nicht bezweckt wird? Das Schwefelammonium ist das bequemste Mittel, das auf dem Filter etwa vorhandene Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn von dem Filter zu bringen, frei von Papier zu erhalten; dies die Antwort.

Es ist nun der Rückstand B (der Rückstand vom Verdampfen des Schwefelammonium-Auszugs) auf Arsen, Antimon und Zinn, eventuell der Rückstand A (das, was Schwefelammonium nicht löste) auf Kupfer, Blei, Quecksilber zu untersuchen. Wir wollen B zuerst vornehmen.

Untersuchung des Rückstandes B. — Wie schon angedeutet wurde, ist der durch Schwefelwasserstoffgas erhaltene Niederschlag (N) niemals frei von organischen Substanzen, wenn auch die Behandlung der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, mit aller Sorgfalt ausgeführt wurde, ja es wird, wie gesagt, durch Schwefelwasserstoffgas eine Fällung bewirkt, auch wenn Metalle gar nicht vorhanden sind. Diese Fällung ist in Schwefelammonium löslich.

Die Gegenwart von organischen Stoffen in dem Rückstande B ist für die Erkennung der darin eventuell vorkommenden Metalle sehr störend; auf Beseitigung dieser Stoffe muss also zunächst Bedacht genommen werden. Das Verfahren, welches jetzt zu diesem Zwecke eingeschlagen wird, rührt von Meyer her und besteht darin, dass man den Rückstand B mit

---

[1]) Claus fand in einem Falle, dass auch Schwefelquecksilber gelöst wurde; wir haben es nie in Lösung bringen können. Ich erinnere, dass wir heiss fällen und das Schwefelammonium verdünnt anwenden.

einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron schmilzt. **Meyer's** Verfahren hat alle früheren Verfahren, die zur Zerstörung der organischen Stoffe in unserem Falle angewandt wurden, mit Recht verdrängt; es wird nämlich durch dasselbe nicht allein der fragliche Zweck auf das Vollständigste erreicht, sondern es wird dabei zugleich auch das Antimon von dem Arsen so vollständig getrennt, dass eine Verwechslung des Arsens mit Antimon, die früher möglich war, wie wir später sehen werden, jetzt gar nicht mehr vorkommen kann. Diese Trennung beruht auf der Löslichkeit des arsensauren Natrons und Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons in Wasser und alkalischer Flüssigkeit und diese beiden Salze entstehen bei dem Schmelzen von B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron. Ist in B Schwefelzinn vorhanden, so entsteht aus demselben Zinnoxyd, dass ebenfalls leicht von arsensaurem Natron zu trennen ist, übrigens der Erkennung des Arsen keinen Eintrag thut.

Es wird auf folgende Weise operirt. Man übergiesst den Rückstand B im Porzellanschälchen mit höchst concentrirter, am besten rauchender Salpetersäure und dampft diese bei gelinder Wärme darüber ab. Sollte der jetzt bleibende Rückstand noch dunkel gefärbt sein, so wiederholt man die Behandlung mit Salpetersäure, und zwar so oft, bis der Rückstand, im feuchten Zustande, gelb erscheint. Dann weicht man den Rückstand mit ein wenig Natronlauge auf, um die freie Säure ohne Entwicklung von Kohlensäure zu neutralisiren, setzt hierauf fein zerriebenes kohlensaures Natron hinzu, nebst etwas, ebenfalls zerriebenem, salpetersaurem Natron und bringt die Masse in einen Porzellantiegel. Das Schälchen reibt man, mittelst des Fingers, mit ein wenig kohlensaurem Natron aus und giebt dies mit in den Tiegel [1]). Der Inhalt des Tiegels wird nun zunächst vollständig ausgetrocknet, dann wird er, unter sehr allmäliger Steigerung der Temperatur, über der Spirituslampe stärker erhitzt. Anfangs bräunt und schwärzt sich derselbe, dann entfärbt er sich ohne Verpuffung und schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit. Die organische Substanz ist dann vollständig verbrannt. Sollte beim Erhitzen nicht völlige Entfärbung stattfinden, so muss man diese durch Einwerfen von etwas salpetersaurem Natron in den Tiegel herbeiführen.

Die geschmolzene Masse enthält, wenn Arsen in dem Rückstande B vorhanden war, arsensaures Natron, wie vorhin gesagt, ausserdem salpetersaures, salpetrigsaures, schwefelsaures und kohlensaures Natron. Im Fall Antimon in dem Rückstande sich befand, enthält sie antimonsaures Natron und beim Vorhandensein von Zinn, Zinnoxyd.

Man behandelt die Schmelze mit einer angemessenen Menge Wasser, dessen Lösungsvermögen man durch gelinde Wärme unterstützen kann. Löst sich die Schmelze vollständig, so ist kein antimonsaures Natron vorhanden und auch keine grössere Menge von Zinnoxyd. Kleine Men-

---

[1]) Man nehme nicht unnöthig grosse Mengen von kohlensaurem und salpetersaurem Natron, beachte die Menge des Rückstandes B!

gen von Zinnoxyd gehen mit dem eventuell vorhandenen arsensauren Natron in Lösung. Mag nun vollständige oder unvollständige Lösung erfolgt sein, man giebt zu der (klaren oder trüben) Flüssigkeit etwas zweifach-kohlensaures Natron oder, noch besser, leitet etwas Kohlensäuregas in dieselbe, wodurch die kleinen Mengen von Zinnoxyd, welche gelöst sein können, abgeschieden werden. Dann trennt man die Lösung von dem eventuell Ungelösten oder Ausgeschiedenen, durch ein sehr kleines Filter und süsst das, was auf dem Filter bleibt, mit Wasser sorgfältig aus. In dem Rückstande auf dem Filter, er mag mit α bezeichnet werden, sind Antimon und Zinn zu suchen, in der Lösung, dem Filtrate, es mag β heissen, das Arsen.

Nachweisung des Arsens. Man säuert die Lösung β stark mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei Verspritzen sorgfältig zu vermeiden ist, und dampft sie in einem Porzellanschälchen ein, indem man gegen das Ende des Verdampfens, durch Zugeben von noch etwas Schwefelsäure, prüft, ob diese Säure in solcher Menge vorhanden ist, dass sie ausreicht, die Salpetersäure und salpetrige Säure vollständig auszutreiben. Das sichere Zeichen hierfür ist das Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe, und bis diese erscheinen, muss das Verdampfen fortgesetzt werden. Dass man die Schwefelsäure nicht gedankenlos, in unvernünftig grosser Menge anwendet, versteht sich von selbst; man habe auch hier den Zweck im Auge; er ist die Entfernung der Salpetersäure und salpetrigen Säure.

Der Rückstand im Schälchen, meistens eine farblose, stark saure Flüssigkeit, wird mit Wasser verdünnt und ist nun vortrefflich geeignet zur Nachweisung des Arsens.

Man hat von jeher, und mit Recht, die Abscheidung des Arsens in metallischem Zustande, als den sichersten Beweis des Vorhandenseins von Arsen betrachtet. Diese Abscheidung, die Reduction des Arsens, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden, aber vor allen hierzu empfohlenen Reductions-Verfahren verdienen jetzt nur zwei Beachtung, nämlich das Verfahren von Marsh, oder, richtiger gesagt, das Verfahren, wie es sich allmälig aus dem ursprünglichen Verfahren von Marsh herausgebildet hat, das Verfahren Berzelius-Marsh[1]) und das Verfahren von Fresenius und Babo[2]). Das Verfahren Berzelius-Marsh ist durch seine Einfachheit und Leichtausführbarkeit ausgezeichnet und das Resultat ist dabei weit weniger von der Umsicht und Vorsicht des Arbeitenden abhängig, als bei dem Verfahren von Fresenius und Babo. Es lassen sich ausserdem nach demselben, in der Regel, verschiedenartige charakteristische Anzeigen von dem Vorhandensein des Metalls erhalten. Der Umstand, dass bei dem Verfahren von Fresenius und Babo eine Ver-

[1]) Berzelius, Jahresber. Bd. XVII, S. 191; Bd. XX, S. 190; Bd. XXII, S. 175; auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 445.

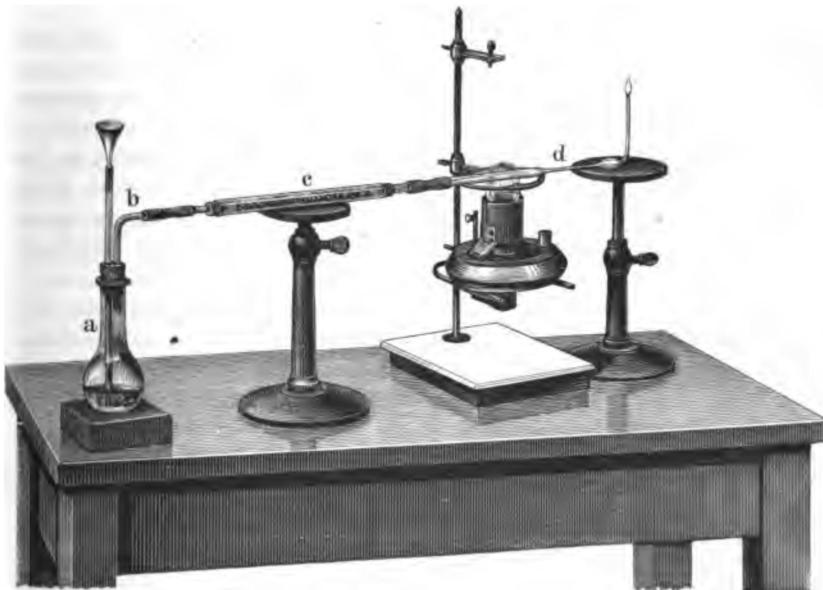
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 287.

wechselung von Arsen und Antimon durchaus nicht stattfinden kann, hat ihre frühere Bedeutung verloren, da man gelernt hat, das Antimon, wie oben angegeben, als antimonsaures Natron vollständig auszuschliessen. Bei dem Verfahren von Marsh tritt allerdings nicht alles vorhandene Arsen auf, wie wir später sehen werden, aber auch nach dem Verfahren von Fresenius und Babo wird, wie H. Rose gefunden, nicht die ganze Menge des vorhandenen Arsens im reducirten Zustande erhalten, und es ist bei diesem nicht möglich, das Entweichen eines Theils des Metalls vollständig zu vermeiden. Nach den Erfahrungen in meinem Laboratorio werden durch das Verfahren von Fresenius und Babo, so kleine Mengen von Arsen, wie sie durch das Verfahren Berzelius-Marsh nachweisbar sind, nicht mehr erkannt (siehe unten). In den meisten Fällen einer wirklichen Arsenvergiftung dürfte Material genug vorhanden sein, das Arsen nach beiden Verfahren reduciren zu können.

Das Verfahren Berzelius-Marsh soll zuerst betrachtet werden. Es gründet sich darauf, dass, wenn Wasserstoff und Arsen, im Momente des Freiwerdens aus Verbindungen, also *in statu nascendi*, mit einander zusammentreffen, Arsenwasserstoffgas entsteht, aus welchem das Arsen auf verschiedene Weise, so beim Erhitzen (Berzelius) und bei unvollkommener Verbrennung (Marsh), abgeschieden wird, oder dessen Arsen, durch Einleiten des Gases in Lösungen von Salzen leicht reducirbarer Metalloxyde, als eine Lösung von arseniger Säure zu erhalten ist.

Die verschiedenen Apparate, welche man für das Verfahren vorgeschlagen hat, können sämmtlich ersetzt werden durch den in Fig. 6

Fig. 6.



abgebildeten einfachen Apparat [1]). Derselbe besteht aus einer, mit Trichterröhre versehenen Gasentwickelungsflasche *a*, der rechtwinklig gebogenen Ableitungsröhre *b*, der Trockenröhre *c* und der Reductionsröhre *d*.

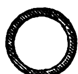
Die Gasentwickelungsflasche ist eine gewöhnliche, im Bauche etwa 150 bis 200 Grm. fassende Kochflasche. Die Empfindlichkeit bei dem Gebrauche des Apparates wird um so geringer, je grösser das Gasentwickelungsgefäss ist.

Der absteigende Schenkel der Röhre *b* darf nicht zu enge sein und er muss unten schräg abgeschnitten sein, damit die darin verdichtete Flüssigkeit zurücktropfe, er nicht durch Tropfen der Flüssigkeit verstopft werde. Eine Kugel an dem horizontalen oder perpendicularen Schenkel ist zweckmässig zur Ablagerung und Condensation des grössten Theils der aus dem Gasentwickelungsgefässe fortgerissenen und verdampften Flüssigkeit.

Die Trockenröhre *c* enthält zwischen lockeren Pfropfen aus Baumwolle erst Stückchen von Kalihydrat, um Säure zurückzuhalten, dann Chlorcalcium.

Die Reductionsröhre *d*, aus strengflüssigem, bleifreiem Glase, wird nach meinen Erfahrungen am besten 1 Centimeter im Durchmesser genommen, und zwar 7 Millimeter im Lichten weit und $1^1/_2$ Millimeter dick im Glase. Fig. 7 zeigt den Querschnitt in natürlicher Grösse. Die Röhre ist, wie es oben Fig. 6 zeigt, an einer Stelle verengt, nämlich ausgezogen, und diese Stelle ist es, wo man das Arsen sich ablagern lässt, indem man die vorhergehende dickere Stelle zum Glühen erhitzt. Bei der angegebenen Stärke der Röhre kann das Erhitzen mittelst der Argand'schen Spirituslampe bewerkstelligt werden, ohne dass eine beachtenswerthe Verbiegung eintritt, wenn die erhitzte Stelle auf dem Ringe der Lampe liegt, und wenn die Röhre da, wo sie nach aufwärts gebogen ist, aufruht. Dies ist sehr wichtig, denn nichts ist widerwärtiger und störender, als wenn man während des Reductionsversuchs die Aufmerksamkeit darauf zu richten hat, dass die Röhre nicht zu stark erweiche und zusammensinke. Die Oeffnung der Spitze des dünn ausgezogenen, aufsteigenden Schenkels der Röhre darf nicht zu weit, aber auch nicht zu enge sein.

Fig. 7.



Die Art und Weise der Verbindung der einzelnen Röhren unter einander ergiebt sich aus der Abbildung. Zwei Röhrchen aus vulcanisirtem Kautschuk bewerkstelligen alle Verbindungen und die Röhrchen schliessen so gut, dass es durchaus überflüssig ist, sie zu binden. Ohngeachtet dieses guten Schlusses lassen sich doch die Glasröhren in denselben drehen, so dass man z. B. mit Leichtigkeit die Spitze des aufsteigenden Schenkels der Reductionsröhre zur Seite oder nach unten kehren kann. Die Kautschukröhrchen werden zweckmässig mit Natronlauge ausgekocht, um an-

[1]) In Deutschland geht der Apparat als Apparat von Marsh, in Amerika als Otto's Apparat.

hängenden Schwefel zu beseitigen, und namentlich muss dies bei dem Röhrchen geschehen, welches die Reductionsröhre mit der Trockenröhre verbindet, weil sonst leicht Schwefel als Staub in die Reductionsröhre gelangt. Die Körke der Trockenröhre müssen völlig dicht schliessen.

Wenn zu dem Reductionsversuche geschritten werden soll, bringt man in die Gasentwickelungsflasche reines Zink, gekörnt oder in Stangen, in nicht zu kleiner Menge, giesst dann in die Flasche, nach gehöriger Zusammenfügung aller Theile des Apparats, durch die Trichterröhre so viel Wasser, dass die Röhre abgesperrt wird, und setzt nun nach und nach, in kleinen Antheilen, reine Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt ist, hinzu, soviel als erforderlich, um eine sehr mässige, durchaus nicht lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas zu veranlassen [1]). Wenn das Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser erkaltet angewandt wird, und wenn man von demselben so allmälig, als es zweckmässig ist, eingiesst, erwärmt sich die Gasentwickelungsflasche nur unbedeutend, und darauf ist sehr zu sehen, um nicht ein mit zu viel Wasserdampf beladenes Gas zu erhalten. Zur Prüfung des Apparats auf luftdichten Verschluss hält man die Ausströmungsöffnung der Reductionsröhre mit dem Finger zu; die Flüssigkeit der Gasentwickelungsflasche muss dann in der Trichterröhre stetig in die Höhe steigen.

Sobald mit Sicherheit angenommen werden kann, dass die atmosphärische Luft durch das Wasserstoffgas vollständig aus dem Apparate verdrängt worden ist, was bei Anwendung von sehr reinem Zinke lange dauert, zündet man das entweichende Gas an, erhitzt dann die Reductionsröhre, vor der Verengerung, mittelst einer Argand'schen Spirituslampe zum lebhaften Glühen, und lässt so mindestens eine halbe Stunde lang das Gas durch die Röhre hindurchgehen, indem man dann und wann Säure nachgiesst, um die Gasentwickelung im Gange zu

---

[1]) Die verdünnte Schwefelsäure muss auf dieselbe Weise wie die Salzsäure, durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffgas von Arsen vollständig gereinigt sein (Seite 55; Anmerkung). Nach der Filtration von dem entstandenen Niederschlage kann man sie eindampfen, wenn man sie concentrirt braucht. Ich gebe diesem Verfahren der Reinigung den Vorzug vor dem Verfahren der Reinigung mittelst Salzsäure. Nach letzterem wird die concentrirte Säure erst mit ein wenig Schwefelblumen gekocht, um Salpetersäure und Untersalpetersäure zu beseitigen, dann wird, nach sorgfältiger Decantation und nach dem Erkalten, eine kleine Menge Salzsäure in dieselbe gerührt und wiederum gekocht. Nach dem Erkalten wird das Einrühren von Salzsäure und Kochen wiederholt. Schliesslich wird etwas Chlorwasser zugegeben und gekocht, um jede Spur von schwefliger Säure zu entfernen. Glénard vereinigt beide Reinigungs-Methoden, giebt zu der verdünnten Schwefelsäure etwas Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und dampft ein.

Reines, arsenfreies Zink kann nur im Grossen aus reinem arsenfreien Zinkoxyde dargestellt werden. Man muss sich daher ein reines Zink aus dem Handel verschaffen. Das Zink muss auch frei von Schwefelblei sein, weil dessen Vorhandensein Veranlassung giebt zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wenn man das Metall in verdünnten Säuren löst. Je reiner das Zink, desto langsamer die Gasentwicklung; von jedem anderen Metalle absolut freies Zink, entwickelt aus verdünnter Schwefelsänre, gar kein Wasserstoffgas.

erhalten. Zeigt sich nach dieser Zeit in der Röhre, hinter der glühenden Stelle, keine Spur eines Metallspiegels oder auch nur eines Anflugs, wenn man ein Stück weisses Papier unter oder hinter die Stelle hält, so sind die Materialien für den weiteren Versuch brauchbar, denn sie sind entweder völlig frei von Arsen oder enthalten doch nicht so viel davon, als durch unseren Apparat zu erkennen wäre. Hat sich aber ein Spiegel oder Anflug gebildet, so muss man sich nach reineren Materialien umsehen. Es muss als ein grosser Vorzug des Reductionsverfahrens Berzelius-Marsh betrachtet werden, dass man die dazu erforderlichen Materialien mit Leichtigkeit auf einen Arsengehalt prüfen kann, und zwar genau auf demselben Wege, welcher zur Ermittelung des Arsens eingeschlagen wird.

Ist auf angegebene Weise die Reinheit der Materialien zur Entwickelung des Wasserstoffgases dargethan worden, so kann nun zu dem Reductionsversuche geschritten werden. Zuvor muss man indess den Apparat wieder in vollkommen geeigneten Stand setzen. Während der langen Dauer des Prüfungsversuches hat sich in dem Gasentwickelungsgefässe so viel einer concentrirten Salzlösung gebildet, dass dadurch die geregelte Gasentwickelung gehindert wird. Man muss also die Salzlösung von dem Zinke abgiessen [1]). Fehlt es an Zink, so muss man davon noch in das Gefäss geben, oder man muss das Zink erneuern. Ist der Inhalt der Trockenröhre zu feucht geworden, so muss man die Röhre gegen eine frisch gefüllte, schon bereit liegende austauschen. Dies ist sehr wichtig, denn völlige Trockenheit des Gases ist unerlässlich. Sollte die Reductionsröhre, durch die lange Einwirkung der Hitze, während des Prüfungsversuchs trübe geworden oder verbogen sein, so wird sie ebenfalls gegen eine andere ausgewechselt.

Hat man auf diese Weise das Resultat, so weit es von der Beschaffenheit des Apparats abhängig ist, so gut als möglich gesichert, so wird, wie früher, durch Eingiessen der verdünnten Schwefelsäure in das Gasentwickelungsgefäss, ein langsamer Strom Wasserstoffgas entwickelt, das Dichtsein des Apparats geprüft, das ausströmende Gas angezündet, nachdem die Luft verdrängt ist, und die Reductionsröhre vor der Verengerung zum Glühen erhitzt. Ist nun das Gas einige Zeit lang über die glühende Stelle gegangen und zeigt sich auch jetzt nicht der mindeste Anflug in der Verengerung, so giesst man von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einen kleinen Antheil in das Gasentbindungsgefäss und spühlt die Trichterröhre mit etwas Wasser nach. Es ist dies die oben Seite 64 mit β bezeichnete Flüssigkeit.

Enthält die Flüssigkeit Arsen (Arsensäure), so mischt sich dem Was-

---

[1]) Benutzt man als Gasentbindungsgefäss eine kleine dreihalsige Woulf'sche Flasche, und hat man in dem mittleren Halse, mittelst eines Korkes, eine Heberröhre befestigt, so lässt man die Salzlösung durch diese ausfliessen, indem man eine der Kautschukröhren des Apparats zusammendrückt. Eine geübte Hand vermag selbst in dem Korke der oben abgebildeten Gasentwickelungsflasche eine solche Heberröhre anzubringen.

serstoffgase Arsenwasserstoffgas bei. Ist die Menge des Arsens nicht zu gering, so bildet sich schon nach einigen Minuten hinter der erhitzten Stelle der Reductionsröhre, in der Verengerung, ein brauner Anflug von Arsen, und bald entsteht ein mehr oder weniger starker Spiegel. Indem nämlich das Gasgemisch durch die glühende Stelle der Röhre geht, wird das Arsenwasserstoffgas zersetzt und das frei gewordene Arsen lagert sich ab. Erscheint kein Spiegel, nur ein Anflug oder ein schwacher Spiegel, so giesst man nach und nach mehr von der Flüssigkeit β in die Gasentwickelungsflasche, eventuell die ganze vorhandene Menge.

Wurde schon von dem zuerst eingegossenen Theile der Flüssigkeit ein grösserer Spiegel erhalten, so verkleinert man die Flamme der Spirituslampe so weit, dass die Reductionsröhre nicht mehr glüht, oder man löscht die Lampe aus. Sogleich, oder nachdem man noch etwas der Flüssigkeit, auch, wenn nöthig, etwas Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche nachgegossen hat, färbt sich die Flamme des ausströmenden Gases bläulich weisslich und es entstehen auf Porzellanschälchen, die man in die Flamme hält, braune oder schwarzbraune glänzende Flecken, die sogenannten Arsenflecken, von denen man dann, unter Nachgiessen von Flüssigkeit β, mehrere in verschiedenen Schälchen sich bilden lässt, für Versuche, welche damit angestellt werden.

Hat man Flecken in hinreichender Zahl erhalten, so vertauscht man die Reductionsröhre gegen eine andere und lässt in dieser, auf oben angegebene Weise, noch einen Spiegel entstehen. Man giebt nämlich mit Recht viel darauf, dass der Chemiker einen Arsenspiegel, als *corpus delicti*, dem Richter vorzulegen im Stande sei. Ein Spiegel muss deshalb dazu aufbewahrt werden, der andere dient zu weiteren Versuchen. Es ist wohl überflüssig, zu sagen, dass man wiederum von Zeit zu Zeit Flüssigkeit β nachgiesst, wenn davon noch vorhanden, auch Schwefelsäure, wenn dies erforderlich.

Um nach der Bildung von Spiegeln und Flecken die letzten Antheile Arsen zu gewinnen, dreht man die Reductionsröhre, nachdem die Flamme des ausströmenden Gases ausgeblasen worden, so, dass der bisher aufsteigende Schenkel der Röhre perpendicular herabhängt und lässt denselben in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd treten, die sich in einem Probirgläschen oder Glasröhrchen befindet. Wird dann die Flamme der Spirituslampe ausgelöscht, also die Zersetzung des Arsenwasserstoffgases in der Röhre aufgehoben, so erfolgt die Zersetzung jeder Spur dieses Gases beim Durchgehen durch die Silberlösung. Die Lösung färbt sich dunkel, in Folge der Ausscheidung von Silber, und die Flüssigkeit enthält das Arsen als arsenige Säure, natürlich neben dem Ueberschusse an Silbersalz. Damit dieser letztere nicht zu bedeutend sei, wendet man zuerst eine verdünnte Silberlösung an, angesäuert durch einen oder ein Paar Tropfen Salpetersäure, und dann giebt man, im Fall eine reichliche Ausscheidung von Silber stattfindet, nach und nach von einer concentrirten Lösung hinzu. Dass man für diesen Versuch die Reductionsröhre gegen eine

gewöhnliche, rechtwinkelig gebogene, enge Gasleitungsröhre vertauschen kann, versteht sich von selbst, eben so, dass man noch von der Flüssigkeit β nachgiessen kann und auch von Zeit zu Zeit noch Schwefelsäure zugiesst.

Findet nach dem Eingiessen des ersten Antheils der fraglichen, auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit β eine so geringe Ablagerung von Arsen in der Reductionsröhre statt, dass sogleich der grösste Theil der Flüssigkeit nachgegossen werden muss, um einen deutlichen, grösseren Spiegel zu erhalten, so versucht man, nach Entstehung des Spiegels, die Bildung von Flecken auf Porzellan ebenfalls, wofür man dann den Rest der Flüssigkeit eingiesst. Hierauf lässt man in einer andern Reductionsröhre mindestens noch einen Spiegel entstehen und schliesslich leitet man das Gas in die Silberlösung.

Wird auch nach dem Eingiessen des grössten Theils der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit in die Gasentwickelungsflasche nur ein kleiner Spiegel erhalten oder muss gar die ganze Menge der Flüssigkeit eingegossen werden, um einen deutlichen, aber kleinen Spiegel zu erhalten, so ist es vergebliches Bemühen, Flecken auf Porzellan hervorbringen zu wollen. Man muss dann so viel als möglich das Arsen in zwei oder drei Reductionsröhren, wenn auch nur in kleinen schwachen Spiegeln oder als Anflug sich ablagern lassen.

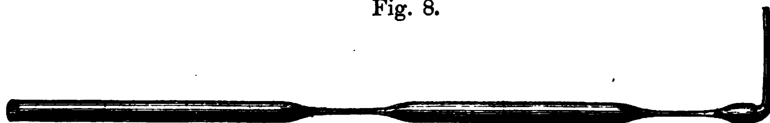
Bei äusserst geringen Mengen von Arsen entsteht in der Röhre nur ein bräunlicher Anflug, man setzt dann die Gasentwickelung stundenlang fort, um diesen so stark als möglich zu erhalten.

So einfach die im Vorstehenden beschriebenen Versuche sind, so ist doch bei Ausführung derselben Mancherlei zu beachten und zu berücksichtigen, wenn sie zu einem sicheren Resultate führen sollen. Was sich darüber sagen lässt, will ich in dem Folgenden zusammenstellen.

Man darf, wie angegeben, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit β nicht auf einmal in die Gasentwickelungsflasche giessen, sondern man muss erst zusehen, welche Wirkung ein Theil derselben hervorbringt. Abgesehen davon, dass das Vorhandensein einer grossen Menge von Arsenwasserstoffgas in dem sich entwickelnden Gase störend für den Versuch ist, muss man berücksichtigen, dass nach dem Eingiessen der Flüssigkeit, wenn sie Arsen enthält, die Gasentwickelung weit lebhafter wird, als sie vorher war, weil das ausgeschiedene Arsen mit dem Zink eine galvanische Kette bildet. Das reine Zink löst sich dann so rasch in der Säure, wie unreines Zink. Hat man nun zuviel von der Flüssigkeit eingegossen, so kann aus diesem Grunde, und auch weil die eingegossene Flüssigkeit von Schwefelsäure stark sauer ist, weil also die Menge der Säure dadurch vermehrt wird, die Gasentwickelung ungebührlich stark und stürmisch werden. Es bliebe dann nichts übrig, als sie durch Nachgiessen von kaltem Wasser oder durch Begiessen der Gasentwickelungsflasche mit kaltem Wasser zu mässigen. Man wartet deshalb auch mit dem Eingiessen der fraglichen Flüssigkeit bis die Gasentwickelung schwach geworden ist.

Wenn die Reductionsröhre hinreichend stark glüht (die Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners reicht zum Erhitzen meist nicht aus, erhitzt auch eine zu kleine Stelle der Röhre, es ist besser eine Argand'sche Spirituslampe anwenden), wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist und wenn das auftretende Gas nicht sehr viel Arsenwasserstoffgas enthält, so wird alles Arsen daraus abgeschieden, es entgeht kein Theil des Gases der Zersetzung und es wird auch kein bemerkbarer Antheil des abgeschiedenen Arsens durch den Gasstrom fortgerissen, aus der Röhre entführt. Im entgegengesetzten Falle aber färbt sich die Flamme des brennenden Gases während des Reductionsversuches, und man kann dann während dieses Versuches Flecken auf Porzellan entstehen lassen, das man in die Flamme hält. Schon beim Vorhandensein einer Menge von Arsensäure in der Gasentwickelungsflasche, welche 1 Milligramm arseniger Säure entspricht, ist das entweichende Gas so reich an Arsenwasserstoffgas, dass auch bei sorgfältigster Regulirung des Gasstroms und bei starkem Glühen der Reductionsröhre ein Theil des Gases unzersetzt entweicht, so dass auf Porzellan Flecken entstehen. Wendet man eine Reductionsröhre mit zwei Verengerungen an, wie es Fig. 8 zeigt, und erhitzt man, unter Anwendung

Fig. 8.



von zwei Lampen, gleichzeitig den Theil der Röhre vor der zweiten Verengerung, so findet in dieser noch eine beträchtliche Ablagerung von Arsen als schöner Spiegel statt. Es ist deshalb begreiflich ganz zweckmässig, eine solche Röhre und zwei Lampen anzuwenden, weil man dann sicher jeden Verlust an Arsen vermeidet. Auch lässt sich dadurch der Verlust verhüten, welcher beim Austauschen der Röhre stattfindet. Man erhitzt dann nämlich, wenn man einen zweiten Spiegel bilden will, die Röhre vor der zweiten Verengerung zum Glühen, ehe man die Flamme der Lampe, welche die Röhre vor der ersten Verengerung glühend erhält, mässigt oder auslöscht. Befindet sich in der Gasentwickelungsflasche eine, $^1/_{10}$ Milligramm arseniger Säure entsprechende Menge von Arsensäure, so findet nur in der ersten Verengerung der Reductionsröhre die Ablagerung von Arsen statt, nicht gleichzeitig in der zweiten, wenn die Gasentwickelung sehr schwach ist. Man hat, wie man sieht, alle Ursache, nicht zuviel der zu prüfenden Flüssigkeit auf einmal in die Gasentwickelungsflasche zu giessen, wenn man nur eine Lampe benutzt.

Die Flamme der Lampe erhitze die Röhre nicht zu nahe der Verengerung; sie bleibe etwa 1 Centimeter von dieser entfernt, so dass sich der Spiegel in der Wölbung der Röhre ablagern kann. Entsteht in dieser kein Spiegel, so rückt man nachträglich die Lampe der Verengerung näher.

Das Hervorbringen von Flecken auf Porzellan hat keine Schwierigkeit, wenn die Menge des vorhandenen Arsenwasserstoffs beträchtlich ist, es erfordert aber grosse Umsicht, wenn geringere Mengen dieses Gases vorhanden sind. Die Ausströmöffnung darf nicht zu klein sein, verengert sich die Oeffnung während des Versuchs zu sehr, was man an dem Steigen der Flüssigkeit in der Trichterröhre des Gasentwickelungsgefässes erkennt, so schneidet man ein kleines Stück des aufsteigenden Schenkels der Reductionsröhre mittelst einer scharfen platten Feile oder einer Scheere ab. Der Gasstrom muss gemässigt sein, das Gas darf nicht mit Kraft aus der Oeffnung hervordringen, die Flamme darf keine Spitze zeigen, darf aber auch nicht zu klein sein, und man muss das Porzellan, horizontal, ganz nahe vor die Oeffnung der Röhre halten.

Wie gesagt, ist es am besten, die Flecken auf der inneren Seite kleiner, ungebrauchter, oder doch ganz reiner und weisser Porzellanschälchen entstehen zu lassen [1]), und zwar vertheilt man die Flecken auf verschiedene Schälchen, weil sich die spätere Prüfung der Flecken nicht in einem einzigen Schälchen ausführen lässt. Auch kleine Untertassen können genommen werden. Das Porzellan muss echtes sein, es ist ganz unstatthaft Fayence mit Bleiglasur anzuwenden.

Die Schälchen müssen die gewöhnliche Zimmertemperatur haben; hält man sie zu kalt in die Flamme, so schlägt sich Wasser darauf nieder und das Arsen schwimmt als braune Haut auf dem Wassertropfen. Im Gegensatz hiervon darf man aber auch eine Stelle des Schälchens nicht zu lange in die Flamme halten; die Stelle erhitzt sich sonst so stark dass eine Ablagerung von Arsen nicht mehr stattfinden kann, ja ein entstandener Arsenflecken kann dann wieder verschwinden.

Wie schon oben angedeutet, gehört es zu den Vorzügen unseres Apparats, dass man mittelst desselben verschiedenartige, das Vorhandensein von Arsen charakterisirende Reactionen erhalten kann. Vor Allem ist, wie gesagt, dahin zu trachten, eine Ablagerung, oder mehrere Ablagerungen, von Metall in der Reductionsröhre zu bilden. Wird ein nicht zu schwacher Metallspiegel erhalten (siehe unten), so ist dem Wasserstoffgase so viel Arsenwasserstoffgas beigemengt, dass stets auch Flecken auf Porzellan entstehen, welche man dann immer gleichzeitig zu erhalten suchen muss. Erst schliesslich lässt man, um keine Spur von Arsen zu verlieren, um die letzten gewinnbaren Antheile Arsen aus dem Gasentwickelungsgefässe nachweisbar zu machen, das Gas durch die Silberlösung gehen und zwar anhaltend.

Nach Marsh's ursprünglichem Verfahren wurde nur die Bildung von Flecken auf Porzellan beabsichtigt; es war Berzelius, welcher die Abscheidung des Arsens aus dem Gase durch Erhitzen als weit zweckmässiger empfahl. In Rücksicht auf den Zweck, welcher nach dem ursprünglichen Verfahren von Marsh erreicht werden sollte, musste der Apparat von

[1]) Ich habe gesehn, dass pfundschwere Porzellanreibschalen genommen waren!

Marsh früher die Einrichtung haben, dass in demselben das Arsenwasserstoffgas mit möglichst wenig Wasserstoff gemengt erhalten wurde, was natürlich nicht der Fall ist bei unserm, Fig. 6 abgebildeten Apparate. Giebt man viel auf die Arsenflecken, so muss man das Gasentwickelungsgefäss möglichst klein nehmen, damit möglichst wenig Raum über der Flüssigkeit bleibe [1]).

Will man aus Substanzen, welche an Arsen unzweifelhaft reich sind, Arsenflecken darstellen, z. B. aus Körnchen arseniger Säure, aus grünen Farben, Tapeten u. s. w., so reicht man mit einem sehr einfachen Apparate aus. Man kann dann nämlich ein Kochfläschchen anwenden, in dessen Mündung ein spitz ausgezogenes Glasröhrchen mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt ist. Man giebt Zink und verdünnte Schwefelsäure in das Fläschchen, hierauf die Substanz (die arsenige Säure aufgelöst in ein wenig schwefelsäurehaltigem Wasser). Die Flamme des angezündeten Gases ist weiss und giebt auf Porzellanschälchen schöne Flecken. Der einfache Apparat kann durch Benutzung einer Kugelröhre, zur Condensation des Wasserdunstes, auch wohl durch eine Trockenröhre, noch verbessert werden.

Nur die Säuren des Arsens, oder die durch Schwefelsäure sauer gemachten Lösungen von arsenigsaurem und arsensaurem Kali, Natron, Kalk und ähnlichen Basen, so wie Chlorarsen, veranlassen in dem Wasserstoffgas-Apparate das Auftreten von Arsenwasserstoffgas; weder Schwefelarsen noch metallisches Arsen geben eine Spur dieses Gases. Aber auch bei jenen ist das Auftreten der gasförmigen Arsenverbindungen noch an das Nichtvorhandensein gewisser Substanzen geknüpft. Freies Chlor, Salpetersäure und ähnliche oxydirende Körper, so wie Quecksilbersalze und wahrscheinlich noch andere Metallsalze, verhindern es gänzlich. Aus diesem Grunde ist es am besten, die in die Gasentwickelungsflasche zu bringende, auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit genau so darzustellen, wie es oben angegeben, und man hat dann nur dafür zu sorgen, dass sie völlig frei sei von Salpetersäure. Ich sehe keinen Nutzen davon, die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia zu fällen, den Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen. Salzsäure schadet der Entwickelung von Arsenwasserstoffgas nicht, aber da diese Säure leicht sich verflüchtigt, so ist es besser dieselbe auszuschliessen, auch giebt sie, nach Wackenroder, leicht Veranlassung zur Entstehung von Flecken, auch wenn kein Arsen vorhanden ist (Zinkflecken). Jedenfalls ist die Anwendung einer langen Schicht von Kalihydrat in der Trockenröhre bei der Prüfung salzsäurehaltiger Flüssigkeit ganz unerlässlich, um jede Spur von Chlorwasserstoff zurückzuhalten.

---

[1]) Ich habe gesehen, dass zur Untersuchung einer halben Messerspitze voll einer, wie man wissen konnte, sicher nur wenig Arsen enthaltenden Substanz, eine vier Pfund fassende Woulf'sche Flasche gebracht wurde!

Die Empfindlichkeit des Verfahrens Berzelius-Marsh darf eine ausserordentliche genannt werden. Ich habe darüber und wie weit das ursprüngliche Verfahren von Marsh diesem nachsteht, Versuche anstellen lassen, mit dem Seite 65 abgebildeten Apparate, dessen Gasentwickelungsflasche, von etwa 200 Grm. (6 Unzen) Capacität, bei dem Versuche etwa bis zur Hälfte des Bauches mit Flüssigkeit gefüllt war. Die Lösung der arsenigen Säure, welche in den Apparat gebracht wurde, war durch Auflösen der Säure in natronhaltigem Wasser und Ansäuren dieser Lösung mit Schwefelsäure dargestellt. Die starke Lösung enthielt in 1 CC. 1 Milligrm. arsenige Säure (1 Grm. im Liter); die schwächere Lösung enthielt ein Zehntel dieser Menge ($^1/_{10}$ Milligramm in 1 CC.), die noch schwächere ein Hundertstel dieser Menge ($^1/_{100}$ Milligramm in 1 CC.).

1 Milligramm ($^1/_{60}$ Gran) arsenige Säure gab nicht allein in dem engeren Theile der Reductionsröhre, sondern auch in der Wölbung des weiteren Theils, einen starken Spiegel. Es war nicht möglich, zu vermeiden, dass während des Versuchs, also während die Röhre glühte, die Flamme des brennenden Gases die charakteristische Färbung zeigte und auf Porzellan kleine Arsenflecken gab. Bei Anwendung einer Röhre mit zwei Verengerungen entstand auch in der zweiten Verengerung noch ein starker Spiegel.

$^1/_{10}$ Milligramm ($^1/_{600}$ Gran) arseniger Säure gab einen dunkeln, langen Spiegel in der Verengerung der Röhre. Von dieser Menge konnten, wenn die Röhre nicht glühte, nur Andeutungen von Flecken auf Porzellan erhalten werden, während $^2/_{10}$ Milligramm kleine Flecken gaben.

$^1/_{20}$ Milligramm ($^1/_{1200}$ Gran) arseniger Säure gab einen, dem vorigen Spiegel ganz gleichen, nur halb so grossen Spiegel.

$^1/_{100}$ Milligramm ($^1/_{6060}$ Gran) arseniger Säure gab einen, wenn man die Röhre auf weisses Papier legte, vollkommen deutlichen bräunlichen Anflug. Wurde die Gasentwickelungsflasche gegen eine, etwa zweimal grössere vertauscht, so gab diese Menge erst nach weit längerer Zeit (über eine Stunde) einen erkennbaren Anflug, der auch nicht die Stärke des vorigen erreichte.

Die Stärke der Reaction war in allen Fällen unverändert, wenn auch die arsenige Säure zuvor in Arsensäure verwandelt wurde.

Der Umstand, dass, bei Wiederholung der Versuche, die Reactionen für gleiche Mengen von arseniger Säure sich stets gleich stark zeigten, wird die nachstehenden Figuren rechtfertigen, welche eine Ansicht von der Stärke der Spiegel und des Anflugs zu geben versuchen.

Bei Versuchen zur Ermittelung der Menge des Arsens, welche in der Reductionsröhre, als Spiegel, von einer gewissen Menge arseniger Säure resultirt, zeigte sich, dass hierauf die Menge der Flüssigkeit, welche auf einmal in die Gasentbindungsflasche eingegossen wird, von dem grössten Einflusse ist. Zwei, mit grosser Sorgfalt ausgeführte Versuche gaben, durch Wägen der Röhre vor und nach dem Versuche, von 10 Milligramm arseniger Säure 7 Milligramm Arsen, welche 9,2 Milligramm der ersteren

entsprechen. Die Reductionsröhre war zweimal verengert und wurde durch zwei Lampen erhitzt. Dauer des Versuchs 1½ Stunden; es wurde

Fig. 9.



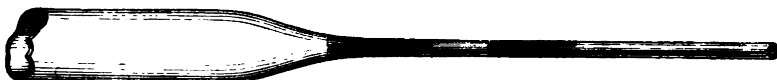
Spiegel von 1 Milligramm arseniger Säure.

Fig. 10.



Spiegel von $^1/_{10}$ Milligramm arseniger Säure.

Fig. 11.



Spiegel von $^1/_{20}$ Milligramm arseniger Säure.

Fig. 12.



Anflug von $^1/_{100}$ Milligramm arseniger Säure.

auf einmal nie mehr als 1 Milligramm arseniger Säure eingegossen. Wurde die arsenhaltige Lösung in grösserer Menge eingegossen, der Versuch in kürzerer Zeit beendet, so verminderte sich die Menge des Arsens auf 5 Milligramm, in einem Falle sogar auf 3,5 Milligramm.

Ursprünglich wurde von Marsh empfohlen, den mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bereiteten Auszug der organischen, auf Arsen zu untersuchenden Massen, wenn nöthig nach vorgenommener Concentration durch Eindampfen, in das Gasentbindungsgefäss zu geben. Aber abgesehen davon, dass dies nur geschehen kann, wenn ausschliesslich auf Arsen zu untersuchen ist, dass ferner beim Eindampfen des Auszugs sich Chlorarsen verflüchtigen kann und dass endlich in dem Auszuge Körper vorkommen können, welche das Auftreten von Arsenwasserstoffgas hindern, verursacht der Gehalt an organischen Substanzen in dem Auszuge meistens eine so starke Schaumbildung, dass ein Uebersteigen des Inhalts stattfindet und der Versuch unausführbar wird. Auf eine Beschwichtigung des Aufschäumens durch Aufgiessen von Oel oder Zusatz von Weingeist, wie es vorgeschlagen wurde, ist mit Sicherheit nicht zu rechnen. Ueberdies soll Wasserstoffgas, das sich aus Flüssigkeiten entwickelt, worin or-

ganische Substanzen enthalten sind, braune Flecken auf Porzellan geben können.

Später empfahl man zur Bildung von Arsenflecken und Arsenspiegeln die Flüssigkeit zu benutzen, welche durch Behandeln der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten wird, nämlich diese in das Gasentbindungsgefäss zu bringen. Auch hierbei darf, begreiflich, nur die Untersuchung auf Arsen gefordert sein, auch hier können Körper vorhanden sein, welche die Bildung von Arsenwasserstoffgas hemmen, und dass die grosse Menge von Salzsäure, welche sich in dieser Flüssigkeit befindet, sehr lästig und störend sein muss, ergiebt sich aus Früherem.

Ausser den angeführten Gründen, welche gegen die unmittelbare Verwendung des Säureauszugs aus den zu untersuchenden Substanzen, und der mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltenen Flüssigkeit zur Bildung von Arsenspiegeln und Arsenflecken sprechen, rieth aber noch ein anderer Grund von deren Benutzung ab. Nicht lange nach dem Bekanntwerden des Verfahrens von Marsh machten nämlich Pfaff und Thompson, unabhängig von einander, die interessante Entdeckung, dass es auch ein dem Arsenwasserstoffgase entsprechendes Antimonwasserstoffgas giebt, welches sich unter denselben Umständen bildet, unter denen das Arsenwasserstoffgas auftritt, und welches ganz dieselben Erscheinungen beim Erhitzen, Verbrennen u. s. w. zeigt, wie das Arsenwasserstoffgas. Bringt man z. B. in die Gasentbindungsflasche unseres Apparats, zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure, Antimonoxyd, Antimonchlorid oder Brechweinstein, so entweicht neben dem Wasserstoffgase auch Antimonwasserstoffgas; die Flamme des brennenden Gases erscheint weiss, setzt an hineingehaltenes Porzellan Flecken von metallischem Antimon ab, in der erhitzten Röhre entsteht ein Spiegel von Antimonmetall, und lässt man das Gas in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd treten, so bringt es darin einen schwarzen Niederschlag hervor. Alles wie beim Arsen!

Nach dieser Entdeckung von Pfaff und Thomson erschien natürlich das Verfahren von Marsh (u. Berzelius - Marsh) in hohem Grade trügerisch, besonders in Berücksichtigung, dass bei einer gemuthmaassten Vergiftung, Brechweinstein als Brechmittel gegeben zu werden pflegt. Sollte daher das Verfahren nicht ganz verworfen werden, so mussten Mittel gefunden werden, die nach demselben erhaltenen Reactionen mit Sicherheit als Arsenreactionen zu erkennen, oder es musste ein Weg gefunden werden, das Antimon auszuschliessen. In der That wurden nun unterscheidende Kennzeichen der Arsenspiegel und Arsenflecken und der Antimonspiegel und Antimonflecken viele und so sichere gefunden, dass eine Verwechslung des Antimons mit Arsen nicht mehr denkbar war. Sie sind überflüssig geworden, durch den von Meyer ermittelten Weg, das Antimon als antimonsaures Natron vollständig zu beseitigen (S. 63). Er ist eine der wichtigsten Errungenschaften der gerichtlichen Chemie; er kann unter allen Umständen betreten werden, es ist kein Grund vor-

handen, ihn nicht einzuschlagen, es ist stets möglich und stets zweckmässig, eine von Antimon freie Flüssigkeit in das Gasentwickelungsgefäss zu bringen; eine Verwechslung der Spiegel und Flecken des Arsens mit den Spiegeln und Flecken des Antimons kann daher bei der Untersuchung auf Arsen nicht mehr vorkommen. Bei einem, in meinem Laboratorio von Kubel angestellten Versuche, wo Schwefelantimon nach dem Verfahren von Meyer behandelt und die vom antimonsauren Natron abfiltrirte Flüssigkeit, nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure, in die Gasentwickelungsflasche des Apparats gebracht wurde, zeigte sich kein Anflug von Antimon in der Reductionsröhre [1]).

Wenn man nun aber auch auf Ausschliessung des Antimons hingearbeitet hat, immer wird man die Reactionen, welche durch das Verfahren Berzelius-Marsh erhalten worden sind, als Arsenreactionen zu constatiren haben, und der Richter fordert diese Constatirung. Dass ich, in dem Folgenden, dem charakteristischen Verhalten des Arsenspiegels und der Arsenflecken, die charakteristischen, unterscheidenden Eigenschaften und das charakteristische, unterscheidende Verhalten des Antimonspiegels und der Antimonflecken hinzugefügt habe, ohngeachtet ich sagte, es könne bei der Untersuchung auf Arsen eine Verwechslung der Spiegel und Flecken dieses Metalls mit den Spiegeln und Flecken des Antimons nicht mehr vorkommen, weil man das Antimon ausschliesse, hat darin seinen Grund, dass man bei einer Vergiftung mit Antimonpräparaten, wenn Antimon gefunden ist, Antimonspiegel und Antimonflecken erzeugen kann, um das Vorhandensein dieses Metalls zu constatiren (siehe Nachweisung des Antimons).

Der in der Glasröhre entstandene Arsenspiegel ist starkglänzend, schwarzbraun oder braunschwarz, und gegen ein Stück weisses Papier gehalten, wo er nicht zu dick, vollkommen durchscheinend braun. — Der Antimonspiegel ist zunächst der erhitzten Stelle, wo er theilweis zu Kügelchen schmilzt, fast silberweiss, entfernter von der Flamme fast schwarz, und er bildet in den dünnsten Lagen keinen zusammenhängenden glänzenden, braun durchscheinenden Ueberzug in der Röhre, sondern es erscheint die Röhre dadurch nur wie durch einen braunschwarzen Staub getrübt.

Da das Antimonwasserstoffgas bei niederer Temperatur zersetzt wird als das Arsenwasserstoffgas, so bildet das antimonwasserstoffhaltige Wasserstoffgas beim Durchgange durch die erhitzte Röhre nicht allein hinter der erhitzten Stelle, sondern auch vor derselben einen Metallspiegel, wenn die Menge des Antimonwasserstoffgases nicht sehr gering ist.

Der Arsenspiegel lässt sich durch gelindes Erhitzen in dem Wasserstoffgasstrome äusserst leicht forttreiben und es entweicht dabei viel

---

[1]) Berzelius hatte früher schon empfohlen, das rohe Schwefelarsen, behufs der Zerstörung der organischen Substanzen, mit Salpetersäure-Salz zu schmelzen, aber er liess Salpeter nehmen, weil damals die Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons noch nicht gekannt war.

Arsen mit dem Gase, so dass dasselbe unangezündet den charakteristischen Arsengeruch im hohen Grade verbreitet. Wird das Gas angezündet, so färbt sich, bei der Verflüchtigung des Arsens, die Flamme sofort bläulichweiss und es entstehen starke Flecken auf in dieselbe gehaltenem Porzellan. — Der Antimonspiegel erfordert zur Verflüchtigung eine weit höhere Temperatur und man erhält während der Verflüchtigung nur bei sehr lebhafter Gasentwickelung Antimonflecken auf Porzellan, weil nur dann nicht alles Antimon in der Röhre abgelagert wird. Das unangezündet entweichende Gas ist völlig geruchlos. Vor der Verflüchtigung ändert der Antimonspiegel an der erhitzten Stelle sein Aeusseres; er schmilzt nämlich zu kleinen glänzenden, wenigstens mit der Loupe erkennbaren Kügelchen (Wöhler), was bei dem Arsenspiegel nicht der Fall ist.

Die Flecken, welche das arsenwasserstoffgashaltige Wasserstoffgas bei der unvollständigen Verbrennung auf Porzellan hervorgebracht hat, die Arsenflecken, sind glänzend schwarzbraun, an dünnen Stellen braun oder schön hellbraun durchscheinend. Nur bei sehr bedeutendem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoffgas gleichen sie den Antimonflecken. — Die Antimonflecken erscheinen, wenn sie nicht zu dünn sind, sammetschwarz, nicht glänzend, und zeigen in der Mitte meistens einen weissen Anflug; sind sie sehr dünn, so haben sie Glanz, aber die Farbe ist auch dann nicht braun, sondern eisenschwarz oder dunkel graphitfarben, und nur an dem äussersten Saume lässt sich bräunlichgraue Färbung erkennen.

Die Arsenflecken werden beim Betupfen mit einer Auflösung von Chlornatron sogleich aufgelöst, — auf die Antimonflecken wirkt die Chlornatronflüssigkeit nicht. Ein äusserst treffliches Unterscheidungsmittel, auf welches zuerst Apotheker Bischoff aufmerksam gemacht hat. Die Chlornatronlösung darf kein freies Chlor enthalten, sie darf nicht nach Chlor riechen, nur nach unterchloriger Säure [1]). Ein Tropfen der Lösung wird mittelst eines Glasstabes neben einen Flecken gebracht, dann lässt man den Tropfen über den Flecken fliessen. Sollten beide Metalle vorhanden sein, so nimmt das Arsen, als das flüchtigere Metall, den äussersten Saum des Fleckens ein und es verschwindet dann dieser äussere braunschwarze Theil. Befindet sich bei dem Arsen eine geringe Menge Antimon, so wird der Flecken vollständig gelöst (Wackenroder [2]).

Bringt man, mittelst eines Glasstabes, auf einen Arsenflecken einen Tropfen Schwefelammonium und erwärmt man die Stelle des Schälchens, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, so löst sich derselbe vollständig auf. Lässt man dann den Tropfen eintrocknen, was durch Blasen auf die erwärmte Stelle befördert wird, so bleibt ein

---

[1]) Man bereitet sie durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natron, oder man giebt zu concentrirtem Chlorwasser eine Lösung von kohlensaurem Natron. — [2]) Pharm. Centralbl. 1852, S. 406.

rein gelber Rückstand von Schwefelarsen. — Verfährt man auf gleiche Weise mit einem Antimonflecken, so wird ein orangerother Rückstand von Schwefelantimon erhalten. Ebenfalls ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, welches von H. Rose aufgefunden ist. — Betupft man das Schwefelarsen mit einem Tropfen Salzsäure, so löst es sich nicht, während Schwefelantimon sehr leicht gelöst wird. — Eine Lösung von kohlensaurem Ammon löst, umgekehrt, das Schwefelarsen, wirkt nicht auf das Schwefelantimon.

Betupft man einen Arsenflecken mit Salpetersäure von 1,26 bis 1,30 specif. Gewicht, so entsteht eine Lösung von arseniger Säure. In dieser bringt eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak [1]) oder eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, nach vorsichtigem Neutralisiren mit Ammoniak, den charakteristischen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd hervor. — Ein Antimonflecken verschwindet beim Betupfen mit der Salpetersäure ebenfalls, es entsteht eine Lösung oder eine von Antimonoxyd weisslich trübe Flüssigkeit, in welcher Silberlösung keine Reaction hervorbringt. — Der Versuch erfordert eine feine Hand. Die Salpetersäure wird mittelst eines dünnen Glasstabes auf einen möglichst starken Flecken gebracht und darauf ausgebreitet. Sollte nach einigen Minuten der Flecken nicht verschwunden sein, so setzt man noch ein wenig Säure zu. Gelindes Erwärmen des Schälchens, unter der Stelle, auf welcher sich der Flecken befindet, über einer kleinen Flamme, beschleunigt das Verschwinden. Sind dunkle Theilchen nicht mehr vorhanden, so setzt man vorsichtig, auf gleiche Weise wie die Salpetersäure, einen kleinen Tropfen der Silberlösung hinzu. War der Flecken ein Arsenflecken, so entsteht der gelbe Niederschlag entweder sogleich, oder nach dem Zugeben einer Spur von Ammoniak. Man bringt hierzu die verdünnte Ammoniakflüssigkeit mit dem Glasstäbchen an den Rand des Tropfens und lässt sie in diesen fliessen. Der gelbe Niederschlag kommt an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten zum Vorschein und es lässt sich mit dem Glasstäbchen soviel in den Tropfen einrühren, als eben nöthig ist. Noch besser ist es, einen in Ammoniakflüssigkeit getauchten Glasstab über den Tropfen zu halten, so dass nur der Dunst der Ammoniakflüssigkeit auf den Tropfen wirkt. — Erwärmt man, wie angegeben, das Schälchen unterhalb der Stelle, wo der Flecken durch Salpetersäure zum Verschwinden gebracht ist, und bläst man auf die Stelle, so verdampft die Säure ohne zu kochen und es bleibt ein weisser Anflug zurück, mag der Flecken ein Arsenflecken oder ein Antimonflecken sein. Im ersten Falle ist der Anflug arsenige Säure, resp. Arsensäure; bringt man einen Tropfen salpetersauren Silberoxyd-Ammoniaks auf die Stelle so entsteht der bekannte gelbe oder braunrothe Niederschlag. Im ande-

[1]) Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, zu welcher man genau soviel (nicht mehr!) Ammoniakflüssigkeit gegeben hat, als zum Verschwinden des entstandenen Niederschlags erforderlich ist.

ren Falle ist der Anflug Antimonoxyd; ein Tropfen salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak erzeugt auf der noch warmen Stelle einen dunkelschwarzen Flecken von Silberoxydul. Das Antimonoxyd oxydirt sich nämlich höher auf Kosten des Sauerstoffs des Silberoxyds (Bunsen, welcher Salpetersäure von 1,42 nehmen lässt). — Wird auf die Stelle des Schälchens, wo ein Arsenflecken durch Salpetersäure bei nicht hoher Temperatur oxydirt worden ist, ein Tropfen gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gebracht, so entsteht eine citrongelbe Fällung von Schwefelarsen, während, wenn der Flecken ein Antimonflecken war, eine orangefarbene Fällung von Schwefelantimon auftritt.

Haben sich durch die vorstehenden Versuche die Flecken auf dem Porzellanschälchen als Arsenflecken zu erkennen gegeben, so sind begreiflich auch die Spiegel in den Reductionsröhren unzweifelhaft Arsenspiegel. Ohngeachtet dieser Gewissheit muss doch mindestens ein einziger, aber höchst wichtiger Versuch mit einem Spiegel angestellt werden. Es giebt nämlich für Arsen kaum etwas, was mehr charakteristisch wäre, als der Geruch, den dasselbe beim Verflüchtigen in der Luft verbreitet; diesen Geruch auftreten zu lassen, dazu eignet sich am besten ein Spiegel in dem engeren Theile der Reductionsröhre. Man ritzt die Reductionsröhre hinter der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, also in dem ausgezogenen Theile, vorsichtig mit einer flachen, scharfen Feile, oder mit einem Diamante, und bricht sie vorsichtig durch. Dann bringt man die äusserste offene Spitze des Endes der Röhre, wo der Spiegel liegt, in eine sehr kleine Flamme einer einfachen Spirituslampe. Die Flamme färbt sich einen Augenblick bläulichweiss und man nimmt den charakteristischen, knoblauchartigen Geruch deutlich wahr, wenn man die erhitzte Stelle der Röhre rasch unter die Nase bringt. Stellt man den Versuch vorsichtig an, so geht bei demselben nur ein kleiner Theil des Spiegels verloren. Es ist dies, wie man sieht, derselbe Versuch, welcher mit dem aus einem Körnchen weissen Arseniks erhaltenen Spiegel angestellt wird (Seite 53).

Sind keine Flecken auf Porzellan erhalten worden, war es nur möglich in zwei Reductionsröhren, oder in einer zweimal verengerten Reductionsröhre kleine Spiegel zu erhalten, oder hat man gar nur Anflüge bekommen, so ist der vorstehend beschriebene Versuch von noch grösserer Bedeutung, denn es kann dann der einzige Versuch sein, durch welchen sich die Ablagerung mit Sicherheit als Arsen erkennen lässt; er muss jedenfalls angestellt werden. In Rücksicht auf diesen Versuch habe ich schon oben Seite 70 gesagt, dass man bei dem Reductionsversuche, in unserem Apparate, wenn sich auch nur sehr geringe Spuren von Arsen zeigten, doch suchen müsse, zwei Anflüge zu bekommen. Selbstverständlich darf man einen zweiten Anflug nicht eher bilden, als bis der erste Anflug hinreichend deutlich und charakteristisch entstanden ist. Der leiseste Anflug giebt den Arsengeruch, wenn man mit Umsicht und Vorsicht verfährt. Ist nur ein einziger Anflug vorhanden, so theilt man denselben, indem mau die Reductionsröhre nicht hinter dem Anfluge ritzt

und abbricht, sondern an einer Stelle, auf welcher sich Anflug befindet. Der eine, kleinere Theil kann dann zu dem Versuche dienen, der andere Theil zu den Acten kommen. Es ist möglich gewesen, von einem solchen Theile des Anflugs aus $^1/_{100}$ Milligramm arseniger Säure, den Arsengeruch noch deutlich wahrzunehmen. Auch beim Vorhandensein eines Spiegels ist natürlich durch Theilung ein für den Versuch ausreichendes Stück leicht zu erhalten.

Sind die Spiegel hinreichend stark genug, so lassen sich damit auch mehrere von den Versuchen anstellen, welche zur Erkennung der Arsenflecken oben angeführt wurden, so z. B. die Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd oder salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak. Um die Lösung in Salpetersäure zu bewerkstelligen, bringt man einen Tropfen der Säure auf ein Porzellanschälchen, und hält die Reductionsröhre mit dem offenen engen Ende, wo sich der Spiegel befindet, in den Tropfen. Durch Capillarität wird meistens schon eine hinreichende Menge der Säure aufgesogen, wenn nicht, so hilft man saugend mit dem Munde nach. Der Spiegel löst sich, wenn die Säure hinreichend stark ist; durch vorsichtiges Einblasen lässt sich der Tropfen der Lösung auf das Porzellanschälchen bringen. Saugt man dann einen Tropfen Wasser auf, so kann die Röhre auch noch ausgespühlt werden. Die Prüfung mit Silberlösung wird nun so ausgeführt, wie es Seite 79 gelehrt worden.

Die Prüfung einer Salpetersäure-Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser ist wo möglich ebenfalls auszuführen, und sehr leicht lässt sich auch die Prüfung der Spiegel mit Chlornatronlösung bewerkstelligen; man saugt einen Tropfen davon in die Röhre (Seite 78).

Hat man Flecken auf Porzellan erhalten, hinreichend stark für alle wichtigen Versuche, und hat man die Versuche mit Erfolg angestellt, so steht dann begreiflich auch nichts entgegen, die Versuche mit den zugleich erhaltenen Spiegeln zu wiederholen.

Nach der Prüfung der Flecken und Spiegel wird nun zur Prüfung der Silberlösung geschritten, in welche man das aus unserem Apparate entweichende Gas geleitet hat, nachdem Flecken und Spiegel gebildet worden sind (Seite 69). Wie gesagt, bringen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, beide, in der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen dunkeln Niederschlag hervor (Seite 76). So ähnlich hiernach auf den ersten Blick die Wirkung des Silbersalzes auf das Arsenwasserstoffgas und auf das Antimonwasserstoffgas zu sein scheint, so verschieden ist sie doch bei genauerer Betrachtung. Das Silberoxyd des Salzes oxydirt bei dem Arsenwasserstoff sowohl den Wasserstoff als auch das Arsen, es scheidet sich deshalb metallisches Silber aus und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure, neben dem Ueberschusse an Silbersalz und freier Salpetersäure. — Von dem Antimonwasserstoffgase wird beim Eintreten in die Silberlösung nur der Wasserstoff oxydirt, das Antimon scheidet sich neben dem reducirten Silber, oder in

Verbindung mit diesem, als Antimonsilber aus, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält auch nicht die geringste Spur von Antimon.

Ist daher in der Silberlösung ein dunkler Niederschlag entstanden, so filtrirt man diesen ab und giebt dann zu der klaren Flüssigkeit, mit der grössten Behutsamkeit, Ammoniakflüssigkeit. Entsteht ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silberoxyd), so ist dadurch das Arsen unzweifelhaft nachgewiesen. Bei dem Zugeben der Ammoniakflüssigkeit lässt man am besten immer nur einen Tropfen derselben, auf einmal, vorsichtig auf die Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit fallen, so dass zwei, durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten entstehen, eine obere ammoniakalische, eine untere saure. An der Berührungslinie der beiden Schichten zeigt sich dann zuerst die Ausscheidung des gelben Niederschlags, und durch vorsichtiges und allmäliges Vermengen der oberen Schicht mit der unteren, kann man leicht so viel Ammoniak zu der letzteren bringen, dass der entstehende Niederschlag permanent bleibt. — Hat man so den gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd bekommen, so kann man das Silber aus der Flüssigkeit durch Salzsäure fortschaffen, das Arsen mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen fällen, dies auf einem Filter sammeln, in Ammoniak lösen, die Lösung verdampfen, und das Schwefelarsen zu Reductions-Versuchen verwenden. Auch andere Versuche können natürlich mit dieser Flüssigkeit angestellt werden.

Ist in der, von dem dunklen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, kein Arsen gefunden worden, muss der Niederschlag also durch Antimonwasserstoff hervorgebracht sein, so lässt sich in demselben das Antimon sehr leicht nachweisen. Er giebt nämlich das Antimon sehr leicht an eine siedende Lösung von Weinsäure ab und in dieser Lösung entsteht durch Schwefelwasserstoffwasser (starkes) ein orangefarbener Niederschlag (Hofmann).

Es ist sehr überflüssig zu sagen, dass das früher so wichtige abweichende Verhalten der Silberlösung gegen Arsenwasserstoffgas und Antimonwasserstoffgas, jetzt ebenfalls die Bedeutung verloren hat. Man betrachte deshalb das Einleiten des Gases in die Silberlösung nur als Nebensache, denke nicht eher daran, dies zu thun, als bis man Spiegel und Flecken hinreichend erhalten. Dass eine Goldchloridlösung noch Vorzüge vor der Silbersalzlösung habe, wie Lassaigne behauptet, glaube ich nicht; ich habe gesehen, dass eine saure Goldlösung durch ein Gas nicht mehr getrübt wurde, welches eine Silberlösung noch deutlich dunkel färbte. Jedenfalls wird also die Goldlösung völlig neutral sein müssen.

Durch die, im Vorstehenden ausführlich beschriebenen Versuche zur Erkennung des Arsens, wird es unzweifelhaft erwiesen, ob Flecken und Spiegel von Arsen herrühren, ob überhaupt Arsen in der untersuchten Substanz vorhanden war, und wird namentlich auch eine Verwechselung von Arsen mit Antimon unmöglich. Alle die übrigen, in grosser Zahl vorgeschlagenen prüfenden Versuche haben keinen Vorzug vor diesen;

einige stehen diesen sogar nach, weil sie weniger untrügerisch sind. Die folgenden mögen hier eine Stelle finden.

Legt man ein Stück mit Wasser benetzten Phosphor in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe das Porzellanschälchen, auf welchem man Flecken hat entstehen lassen, so verschwinden die Flecken, wenn sie Arsenflecken sind; sehr bald, aber nur äusserst langsam, wenn sie Antimonflecken sind (Cottereau). Durch das von dem Phosphor erzeugte Ozon wird nämlich das Arsen sehr rasch, das Antimon sehr langsam oxydirt (Schönbein). Die Stellen, auf denen sich die Arsenflecken befanden, röthen dann feuchtes Lackmuspapier stark, die Stellen, auf denen die Antimonflecken sich befanden, röthen dies Papier nicht (Schönbein).

Bringt man einige Körnchen Jod in ein Porzellanschälchen und deckt man über dasselbe ein Porzellanschälchen mit Metallflecken, so färben sich die Arsenflecken blassgelbbraun und dann in wenigen Minuten an der Luft gelbbraun. Diese Färbung verschwindet durch das Aussetzen an die Luft, rascher beim Anhauchen. — Antimonflecken färben sich unter gleichen Umständen carmeliterbraun, die Farbe geht jedoch bei Zutritt der Luft ins Orange über und ist beständig. — Bringt man, nachdem die gelben Flecken des Arsens durch Anhauchen verschwunden sind, starkes Schwefelwasserstoffwasser auf die Stelle, so kommen von neuem gelbe Flecken zum Vorschein, die auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sogleich verschwinden. Die Flecken von Antimonjodid, welche, wie gesagt, an der Luft nicht verschwinden, werden durch Schwefelwasserstoff in Schwefelantimon umgewandelt und widerstehen dann lange Zeit der Einwirkung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit (Lassaigne).

Wenn man das Porzellanschälchen mit den Metallflecken über ein anderes Schälchen deckt, worin sich ein Tropfen Brom befindet, so nehmen die Arsenflecken in kurzer Zeit eine schön citrongelbe Farbe an (verschwinden O.), die Antimonflecken in noch kürzerer Zeit eine orangerothe Farbe. Beide Flecken werden an der Luft farblos und man kann mit Schwefelwasserstoff, wie es eben beschrieben, darauf reagiren (Slater).

Eine concentrirte Lösung von jodsaurem Kali färbt Arsenflecken zimmetfarben und löst sie gleich darauf, Antimonflecken werden binnen 3 bis 4 Stunden nicht angegriffen. — Chlorsaures Kali löst Arsenflecken nach und nach, Antimonflecken nicht. — Kaliumnitroprussid löst, umgekehrt, die Antimonflecken, nicht die Arsenflecken (Slater).

Hat man noch einen Spiegel zur Verfügung, so kann damit der folgende Versuch angestellt werden. Man setzt die Reductionsröhre, in welcher sich der Metallspiegel befindet, mit einem Apparate in Verbindung, der trocknes Schwefelwasserstoffgas liefert, und lässt durch die Röhre einen so schwachen Strom des Gases gehen, dass dasselbe, beim Ausströmen angezündet, eben noch fortbrennt, indem man den Metallspiegel

mit einer einfachen Weingeistlampe gegen die Richtung des Gasstroms erhitzt. Es entsteht gelbes Schwefelarsen, wenn der Metallspiegel Arsen ist, orangefarbenes oder schwarzes Schwefelantimon, wenn derselbe Antimon ist (Pettenkofer, Fresenius).

Befestigt man nun die Röhre an einem Apparate, welcher trocknes Chlorwasserstoffsäuregas liefert (man hat nur nöthig, etwas Kochsalz in einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zu bringen und gelinde zu erwärmen), und lässt man das Gas die Röhre durchstreichen, ohne dass man dieselbe erwärmt, so verschwindet das Schwefelantimon vollständig, indem Chlorantimon entsteht, das in dem Chlorwasserstoffgasstrome ausserordentlich flüchtig ist. Leitet man das entweichende Gas in etwas Wasser, so lässt sich dann in diesem die Gegenwart des Antimons durch Schwefelwasserstoff leicht nachweisen. — Das Schwefelarsen bleibt in dem Gasstrome völlig unverändert, da Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung auf dasselbe ist. Durch Aufziehen von etwas Ammoniakflüssigkeit in die Röhre kann man es behuf weiterer Untersuchungen leicht in Auflösung bringen (Fresenius).

Ich wende mich nun zu dem Reductionsverfahren von Fresenius und Babo. Dasselbe gründet sich darauf, dass sowohl aus Schwefelarsen, als aus arsensaurem Natron, Arsen reducirt wird, wenn man dieselben mit einem Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Natron schmilzt, und dass man das Arsen als spiegelglänzendes Sublimat erhält[1]). Bei der Reduction des Schwefelarsens bildet sich Rhodankalium (Sulfocyankalium, sulfocyansaures Kalium); bei der Reduction des Arsensäure-Salzes entsteht aus dem Cyankalium cyansaures Kali.

Man erhitzt die Flüssigkeit, welche bei Anwendung des Reductionsverfahrens von Berzelius-Marsh in den Gasentwickelungs-Apparat gebracht wird, also die Flüssigkeit β, mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure, um die vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu desoxydiren (Seite 60), verjagt die überschüssige schweflige Säure vollständig und leitet dann in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas. Es fällt gelbes Schwefelarsen (Tersulfid: $As\,S_3$) nieder, natürlich frei von anderen Schwefelmetallen und auch frei von organischen Substanzen. Man sammelt es auf einem kleinen Filter, wäscht es aus, löst es noch feucht, auf dem Filter, durch Aufgiessen von Ammoniakflüssigkeit, lässt die Lösung in ein Porzellanschälchen fliessen und verdampft sie zur Trockne, wo das Schwefelarsen zurückbleibt. Man braucht nur das Schälchen tarirt zu

[1]) Es wird überhaupt das Arsen durch Cyankalium und kohlensaures Natron aus allen Arsensäure-Salzen, auch allen Arsenigsäure-Salzen reducirt und es wird das Arsen als Sublimat erhalten, wenn die Basen der Salze entweder nicht zugleich reducirt werden, oder aber, wenn die Salze zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, welche in der Hitze das Arsen vollständig oder theilweise entlassen. Für unsern Zweck ist dies ohne Belang.

haben, um mit Leichtigkeit das Gewicht des Schwefelarsens bestimmen zu können.

Man dampft hierauf über dem in dem Schälchen befindlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, **entfernt jede Spur von Salpetersäure** durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen, weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, giebt soviel (nicht mehr) zerriebenes trocknes (wasserfreies) kohlensaures Natron hinzu, dass die Masse alkalisch ist, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterm Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt, sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen.

Diese Masse vermischt man nun mittelst eines Achatpistills oder eines glatten, abgerundeten dicken Glasstabes, mit dem mehrfachen Volumen eines fein zerriebenen, wohlgetrockneten Gemenges aus 3 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natron und 1 Theil Cyankalium.

Den Reductions-Apparat zeigt Fig. 13. *A* ist eine geräumige Flasche zur Entwickelung von Kohlensäuregas. Sie ist zur Hälfte mit Wasser und grösseren Stücken von Marmor oder festem Kalkstein (nicht Kreide, welche keinen constanten Strom giebt) angefüllt. Durch eine Oeffnung des doppelt durchbohrten Korkes geht eine Trichterröhre *a* bis beinahe

Fig. 13.



Fig. 14



auf den Boden. Durch die andere leitet eine Röhre *b* das Gas in die kleine Flasche *B*, in welcher es durch darin befindliche concentrirte reine Schwefelsäure gewaschen und getrocknet wird. Die Röhre *c* führt das

Kohlensäuregas in die Reductionsröhre *C*, welche in Fig. 14 in $1/2$ ihrer Länge abgebildet ist [1]).

In die Reductionsröhre wird das obige pulvrige, trockne Gemisch auf folgende Weise gebracht. Man schüttet das Gemisch auf einen schmalen, rinnenförmig gebogenen Streifen Kartenpapier, schiebt denselben in die Röhre, dreht dann die Röhre halb um ihre Axe und zieht das Papier mit der Vorsicht aus der Röhre, dass das Gemisch unberührt liegen bleibt. Es muss nahe der Stelle zu liegen kommen, wo sich die Röhre zur Verengerung wölbt.

Die so beschickte Röhre steckt man auf den vorher passend ausgewählten Kork der Röhre *c* des Apparats, entwickelt durch Eingiessen von nicht rauchender Salzsäure in die Trichterröhre, einen mässigen Strom von Kohlensäuregas, trocknet das Gemenge auf das Sorgfältigste aus und treibt jede Spur von Feuchtigkeit aus der Röhre heraus. Man erwärmt dazu die Röhre gelinde in ihrer ganzen Länge, indem man mit der Flamme einer einfachen Spirituslampe hin und her geht, oder man stellt unter die Röhre eine Argand'sche Spirituslampe, mit nur wenig herausgeschraubtem Dochte. Es ist namentlich zweckmässig, die Röhre vor dem Gemenge, nach dem Apparate zu, zu erwärmen; das Trocknen erfolgt dann in dem heissen Luftstrome.

Ist jeder Hauch von Wasser aus der Röhre verschwunden und hat sich der Gasstrom so verlangsamt, dass die einzelnen Gasblasen ohngefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwefelsäure gehen, so erhitzt man nun die Stelle, wo das Gemisch liegt, so dass dies zum Schmelzen kommt. Das reducirte und verflüchtigte Arsen setzt sich nahe der Wölbung der Röhre, oder in der Wölbung, als glänzender Spiegel an, leicht aber entsteht auch ein Anflug vor dem Gemische. Das Wegtreiben des Arsens von einer Stelle zur andern muss mit äusserster Vorsicht geschehen, selbst wenn der Gasstrom höchst schwach ist, da es immer einen Verlust an Arsen zur Folge hat. Es scheint, als ob sich das verflüchtigte Arsen aus dem schweren Kohlensäuregase weit weniger leicht ablagere, als aus dem leichten Wasserstoffgase. Auch während der Reduction entweicht Arsen und erfüllt die Luft mit Knoblauchgeruch.

Nach beendeter Reduction schneidet man die Röhre vor dem Spiegel ab, verstopft sie, versiegelt sie und giebt sie zu den Acten.

Soll das Schwefelarsen unmittelbar, ohne es mit Salpetersäure oxydirt zu haben, zu dem Reductionsversuche verwandt werden, wie es ursprünglich vorgeschlagen wurde, so wird dasselbe mit etwa dem Zehnfachen des Gemenges aus 3 Thln. wasserfreien kohlensauren Natron und 1 Thl. Cyankalium gemischt, und dann wird mit dem Gemische genau so verfahren, wie es eben beschrieben. Die unmittelbare Verwendung des Schwefelarsens ist indess nicht empfehlenswerth, ja man muss von dersel-

---

[1]) Sehr zweckmässig kann als Gasentwicklungsflasche die Seite 16 Fig. 2 abgebildete Flasche dienen.

ben abrathen. Wie nämlich H. Rose gefunden hat, wird bei dem Schmelzen des Schwefelarsens: AsS_3 mit Cyankalium, nicht alles Arsen im reducirten Zustande erhalten, sondern es entsteht zugleich ein Sulfosalz, auf welches das Cyankalium nicht einwirkt, und ist dem Schwefelarsen eine gewisse Menge Schwefel beigemengt, so findet gar keine Reduction statt. Das zur Reduction nach dem Verfahren von Fresenius und Babo bestimmte Schwefelarsen muss deshalb frei sein von beigemengtem Schwefel, darf z. B. nicht aus einer Lösung gefällt sein, welche das Arsen als Arsensäure enthält. Aus diesem Grunde hat man die Desoxydation der Arsensäure zu arseniger Säure durch schweflige Säure, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff, durchaus vorzunehmen. Auch Fresenius sagt, dass die Lösung des Rückstandes in der Reductionsröhre, nach dem Ansäuern durch Salzsäure, in der Regel mit Schwefelwasserstoff einen geringen gelben Niederschlag gebe.

Das Verfahren Fresenius-Babo datirt aus der Zeit, wo man das Antimon nicht zu beseitigen, wenigstens nicht mit aller Sicherheit vollständig zu beseitigen wusste. Zu jener Zeit war es als ein grosser Vorzug dieses Reductions-Verfahrens zu betrachten, dass nach demselben ein Antimonspiegel nicht erhalten wird, wenn auch die Reductionsmasse nicht frei ist von Antimonverbindungen. Allerdings wird das Antimon ebenfalls reducirt, aber das reducirte Metall verflüchtigt sich nicht und hält nicht das Arsen zurück. Auch die Gegenwart von Zinn schadet nicht. Sind Antimon und Zinn vorhanden, so finden sie sich in dem in Wasser unlöslichen Theile des Rückstandes aus der Reductionsröhre. Dieser Vorzug des Verfahrens hat jetzt die Bedeutung verloren, das Verfahren kann daher aufgegeben werden, da es, wie schon oben gesagt wurde, dem Verfahren Berzelius-Marsh an Empfindlichkeit nachsteht. Schneider, ein geübter Arbeiter, konnte in meinem Laboratorio aus einem Milligramme arseniger Säure keinen Spiegel erhalten und alle Praktikanten, die ich nach beiden Verfahren habe arbeiten lassen, gaben dem Verfahren Berzelius-Marsh bei weitem den Vorzug.

Die Reduction des Schwefelarsens und des oxydirten Schwefelarsens, der Arsensäure des arsensauren Natrons (Seite 84) durch Cyankalium, lässt sich recht gut und einfacher als in dem Apparate von Fresenius und Babo, in einer Glasröhre von der in Fig. 15 gezeichneten Gestalt bewerkstelligen.

Fig. 15.



Man bringt die völlig trockne Arsenverbindung, oder arsenhaltige Masse, in die Kugel und überschüttet sie darin mit dem ebenfalls völlig trocknen, gepulverten Gemenge aus Cyankalium und kohlensaurem Na-

tron. Die Kugel darf davon nur etwa zur Hälfte angefüllt werden. Mit Hülfe von Fliesspapier, das man um eine Stricknadel gewickelt hat, wird nun zuvörderst der engere Theil der Röhre auf das Sorgfältigste von Staub befreit. Hierauf erhitzt man die Kugel erst nur so stark, dass jede Spur von Feuchtigkeit, die etwa noch vorhanden ist, entweicht und entfernt diese ebenfalls mit Hülfe der Nadel und Fliesspapier. Wenn der enge Theil der Röhre völlig trocken und blank erscheint und auch hinreichend wieder abgekühlt ist, steigert man die Temperatur der Kugel bis zum Schmelzen des Inhalts und erhält sie einige Zeit in dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt auf und bildet in dem engeren Theile der Röhre einen Spiegel von ausgezeichneter Reinheit, wenn eben das Glas vollkommen gereinigt worden und vollkommen trocken war (Fig. 16). Ich empfehle, gegen das Ende der Operation, die Hitze

Fig. 16.



mit Hülfe des Löthrohrs oder, noch besser, des Gasbläsertisches oder des Gasgebläses zu verstärken, und kann versichern, dass man treffliche Arsenspiegel erhält. — Wenn man nicht Schwefelarsen zu dieser Reduction benutzen will, so kann man den von Salpetersäure völlig freien Rückstand im Porzellanschälchen (Seite 63) anstatt mit kohlensaurem Natron mit Kalkwasser übersättigen, wodurch man beim Verdampfen ein pulverförmiges Kalksalz erhält, das sich sehr leicht mit Cyankalium und Soda mischen lässt und aus welchem das Arsen eben so leicht und vollständig reducirt wird, wie aus arsensaurem Natron.

Man erkennt leicht, was Fresenius und v. Babo veranlasst hat, diese einfache Art und Weise der Reduction nicht zu empfehlen. Die Verdampfung des Arsens erfolgt bei derselben in atmosphärischer Luft; Spuren des Metalls können deshalb, in Folge von Oxydation, der Beobachtung entgehen. Daher die Anwendung des Apparats, in welchem die Verflüchtigung des Arsens in einem schwachen Strome Kohlensäuregas vor sich geht. Mir scheint es aber, als ob beim Verflüchtigen des Arsens in dem Gasstrome der Verlust grösser sei, als beim Verflüchtigen in der Glasröhre. Vielleicht lässt sich der Verlust im letzteren Falle vermeiden, wenn man dem Gemische eine kleine Menge kohlensauren Kalk zusetzt, der beim Glühen Kohlensäure ausgiebt.

Für den Reductionsversuch in dem Glasröhrchen kann eine geeignete Arsenverbindung auch unmittelbar aus der Flüssigkeit β erhalten werden und man mag diese Verbindung darstellen, im Fall von der Flüssigkeit noch übrig ist, nachdem durch das Verfahren Berzelius-Marsh Arsen gefunden wurde. Man neutralisirt die Flüssigkeit mit Natronlauge, macht sie durch Ammoniakflüssigkeit stark ammoniakalisch und

setzt hierauf Magnesiaflüssigkeit zu (Seite 10 Anmerkung). Es scheidet sich, eventuell bei längerem Stehen, arsensaure Arsen-Magnesia körnig krystallinisch aus. Dieselbe im Porzellantiegel vorsichtig, allmälig erhitzt, bis zur Entfernung des Ammoniaks und Wassers, hinterlässt arsensaure Magnesia, welche mit Cyankalium geschmolzen einen ausgezeichneten Arsenspiegel liefert.

Der Niederschlag von arsensaurer Magnesia wird nicht auf einem Filter gesammelt; man lässt ihn in einem spitz zugehenden Glase entstehen, sich ablagern, saugt die Flüssigkeit mit einer Pipette ab und wäscht ihn mit ammoniakalischem Wasser in dem Glase aus. Die an der Glaswand haftenden Theilchen werden mit einem Federbarte abgerieben und zum Niedersinken gebracht. Schliesslich wird die trübe Flüssigkeit in den Tiegel gebracht, eingetrocknet, der Rückstand erhitzt. Die kleinste Menge Niederschlag lässt sich so sammeln und frei von organischer Substanz (Papierfasern) erhalten.

Nachweisung von Antimon und Zinn. — Die beiden Metalle sind, wie wir wissen, in dem Rückstande α zu suchen, dem Rückstande, welcher eventuell bleibt, wenn man nach Meyer's Verfahren den Rückstand B mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt (Seite 64). Er besteht eventuell aus antimonsaurem Natron und Zinnoxyd und befindet sich auf einem kleinen Filter, da er durch ein solches von der arsenhaltigen, nämlich arsensaures Natron enthaltenden, Lösung (β) getrennt wurde.

Das sorgfältig ausgewaschene Filter mit dem Rückstande wird getrocknet und in einem kleinen Porzellantiegel unter Zutritt der Luft allmälig so stark erhitzt, dass das Papier vollständig verbrennt. Das antimonsaure Natron und Zinnoxyd bleiben, gemengt mit der Spur Asche des Filters, zurück. Man giebt dann Cyankalium in kleinen Stücken in den Tiegel und erhitzt ihn bis zum Schmelzen dieses Salzes und bis zum anfangenden Glühen. Es erfolgt resp. die Reduction des Antimons aus dem antimonsauren Natron und des Zinns aus dem Zinnoxyd mit grosser Leichtigkeit. Die Schmelze färbt sich dabei dunkel, und wenn nicht zu kleine Mengen von Zinn vorhanden sind, werden grössere glänzende Metallkügelchen sichtbar.

Nach dem Erkalten weicht man den Inhalt des Tiegels mit Wasser auf, das festsitzende Metall zuletzt mit einem spitzen Messer vorsichtig ablösend, und spühlt ihn in ein Schälchen, worin sich das Metall leicht und vollständig ablagert, abgewaschen, getrocknet, auch gewogen werden kann. Die abgehenden Flüssigkeiten vereinigt man, wie immer in solchen Fällen, in einem Glase, damit keine Spur des Metalles verloren geht.

Man übergiesst nun das Metall in dem Schälchen oder in einem Digerirfläschchen mit ein wenig Salzsäure und erwärmt. Ist es Zinn, so lösen sich die feineren Partikelchen sogleich und man erhält eine Lösung

(von Zinnchlorür), in welcher sich das Vorhandensein von Zinn mit grosser Sicherheit darthun lässt.

Man giesst einige Tropfen der Lösung in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid; es entsteht eine weisse Fällung (Quecksilberchlorür), welche sich auf vermehrten Zusatz der Zinnlösung grau färbt, in Folge der Reduction von Quecksilber. Die leiseste Spur von Zinn giebt sich auf diese Weise zu erkennen; selbst der graue Anflug, welcher nach dem Aufweichen der Schmelze fest am Tiegel haftet, kann so, nachdem er in ein Paar Tropfen Salzsäure gelöst worden, als Zinn erkannt werden. Dass bei sehr kleinen Mengen von Zinn nur die weisse Trübung entsteht, ist klar.

Eine neutrale Goldchloridlösung wird durch die Zinnlösung dunkel gefärbt durch Reduction von Gold (bei Weitem nicht so empfindlich wie die Quecksilberchloridlösung).

Giebt man ein Paar Tropfen der Lösung in ein Probirglas und fügt man Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so entsteht ein brauner Niederschlag von Einfach-Schwefelzinn; erhitzt man aber die Lösung vor dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser mit ein Paar Tropfen Salpetersäure, um das Zinnchlorür in Zinnchlorid zu verwandeln, so erhält man dann auf Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

Dass die grösseren Zinnkügelchen, unter Wasser in der Achatreibschale gerieben, sich ausplätten lassen und glänzende Flittern geben, versteht sich von selbst.

Ist durch den negativen Erfolg der angegebenen Versuche die Abwesenheit von Zinn dargethan, so erwärmt man das Metall, das dann Antimon sein muss, in dem Schälchen mit Salzsäure, unter Hinzufügung von einigen Tropfen Salpetersäure. Es löst sich unter lebhafter Reaction zu einer Lösung von Antimonchlorid.

Man verjagt die überschüssige Salpetersäure in gelinder Wärme, und verdünnt den Rückstand mit Wasser. War die Menge des Metalls nicht zu gering, so zeigt sich eine weisse Trübung durch Ausscheidung von basischem Antimonchlorid (Algarothpulver). Salzsäure beseitigt diese Trübung und in der erhaltenen Lösung entsteht dann durch Schwefelwasserstoffwasser der charakteristische Niederschlag von orangefarbenem Schwefelantimon.

Es ist nicht erforderlich, noch mehr Versuche anzustellen. Dass man dergleichen anstellen kann, braucht wohl kaum gesagt zu werden. Man kann z. B. Antimonwasserstoffgas entwickeln, indem man von der Lösung in den Apparat von Berzelius-Marsh bringt, um Antimonspiegel und Antimonflecken zu erzeugen. Wie diese zu prüfen, ist Seite 77 u. f. angegeben. Wird ein Tropfen der Lösung auf Platinblech gebracht und das Platin in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen berührt, so entsteht auf dem Platin ein brauner oder schwarzer Flecken.

Das angegebene Verfahren zur Nachweisung von Zinn und Antimon

führt so leicht und sicher zum Ziele, dass das folgende Verfahren nur zum Ueberflusse mitgetheilt werden mag.

Man löst *α*, auf dem Filter, noch feucht, in Salzsäure, indem man diese Säure, mässig verdünnt und erwärmt, auftröpfelt. Damit man nicht zu viel Säure verbrauche, giesse man das Abgelaufene auf das Filter zurück, wenn auf diesem noch Ungelöstes vorhanden sein sollte. Die Lösung, mit dem Aussüsswasser, wird in einem Schälchen in gelinder Wärme eingedampft, um sie von dem grossen Ueberschusse an Salzsäure zu befreien.

In die eingedampfte mit Wasser stark verdünnte Flüssigkeit legt man nun, in dem Schälchen, ein Stück von einem Stäbchen reinen Zinks. Antimon sowohl als Zinn werden dadurch metallisch abgeschieden, in der Form schwerer schwarzer Flocken, oder eines schwarzen Ueberzugs auf dem Zinke. Man spühlt oder schabt nach etwa 12 Stunden diesen Ueberzug ab, nimmt das Zink aus der Flüssigkeit, wäscht die schwarze Fällung durch Aufgiessen von Wasser ab und behandelt sie dann eben so wie das durch Reduction mit Cyankalium erhaltene Metall, nämlich man digerirt sie erst mit Salzsäure und was diese ungelöst lässt, mit Salpetersalzsäure. Die Prüfung der Zinnlösung und Antimonlösung ist begreiflich auch wie oben mitgetheilt.

Untersuchung des Rückstandes A. — Dieser enthält, wie wir von Seite 62 wissen, die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle des Niederschlags N, also resp. Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefelquecksilber. Für die weitere Untersuchung dieser Schwefelmetalle ist es sehr gut, sie nicht auf einem Filter zu haben und sie von den organischen Substanzen zu befreien, die auch ihnen meistens noch anhängen.

Ist man sicher, dass Schwefelquecksilber nicht vorhanden, so giebt man den Rückstand A, mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in einen Porzellantiegel und bewerkstelligt in diesem die vollständige Verbrennung des Papiers nach den Regeln der Kunst. Der Tiegel enthält dann die Umwandlungsproducte des Schwefelbleies oder Schwefelkupfers, frei von organischer Substanz, nur gemengt mit der Asche des Papiers, welche die weitere Untersuchung nicht beeinträchtigt (siehe unten).

Muss auf Schwefelquecksilber Rücksicht genommen werden, so bringt man den Rückstand, mit dem Filter, auf welchem er sich befindet, in ein Schälchen von passender Grösse, übergiesst ihn mit Salzsäure, erwärmt und setzt nach und nach chlorsaures Kali hinzu, bis das Papier vollständig zerstört ist. Man nimmt also mit dem Rückstande dieselbe Operation vor, welche mit den auf Metallgifte zu untersuchenden Substanzen zuerst vorgenommen wird (Seite 55). Die Schwefelmetalle werden dabei mit Leichtigkeit oxydirt und ihre Metalle als Schwefelsäure-Salze oder Chloride gelöst.

Ist der Zweck erreicht, so dampft man die Flüssigkeit stark ein, um

sie von der überschüssigen Säure möglichst zu befreien, dann verdünnt man sie mit Wasser und fällt aus der Flüssigkeit die Metalle als Schwefelmetalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Hierbei kommt nun die Farbe und Beschaffenheit der Schwefelmetalle, welche Seite 59 angedeutet wurde, deutlicher zum Vorschein. Schwefelblei und Schwefelquecksilber sind rein schwarz, pulverig, sinken bald nieder; Schwefelkupfer ist schwarz-braun, hydratisch, lagert sich weniger leicht ab, wenn die Fällung kalt ausgeführt wird; die Flüssigkeit bleibt lange braun. Bei heisser Fällung wird das Schwefelkupfer dunkler und dichter; sie ist daher stets zu empfehlen.

Nach der vollständigen Fällung durch Schwefelwasserstoffgas lässt man absetzen, decantirt die Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch wiederholtes Aufrühren in Wasser, Absetzenlassen und Decantiren aus. Spitz zugehende Champagnergläser, oder diesen ähnliche Gläser (grosse Probirgläser), sind für dies Auswaschen sehr geeignet. Schliesslich spühlt man den Niederschlag in ein Schälchen und trocknet ihn an einer warmen Stelle ein. Da eine Gewichtsbestimmung immer erwünscht ist, so tarire man das Schälchen vorher.

Bei Schwefelblei und Schwefelquecksilber gelingt das Sammeln des Niederschlags in angegebener Weise sehr leicht. Das flockige Schwefelkupfer lagert sich nicht fest ab, beim Abgiessen gehen leicht einzelne Flocken desselben weg, aber mit Geduld gelingt es auch bei diesem, das Auswaschen durch Decantiren zu erreichen. Man vereinige aber in jedem Falle sämmtliche abgegossenen Flüssigkeiten in einem grossen Becherglase, um Theilchen von abgeschlämmtem Niederschlage noch zu erhalten.

Auch das Sammeln des Niederschlags in einem kleinen Trichter, dessen Röhre mit Asbest verstopft ist, hat sich mir recht zweckmässig und empfehlenswerth erwiesen. Man macht aus fasrigem, geklopftem Asbest einen kleinen Tampon, schiebt diesen, lose, oben in die Röhre des Trichters und hat dann die erforderliche Vorrichtung. Ein Paar Versuche lehren bald, dass der Tampon locker sein muss und nicht fest eingedrückt werden darf, damit das Filtriren gehörig erfolge. Einige Tropfen Wasser, welche man aufgiesst, um den Asbest zu befeuchten, lassen sogleich erkennen, ob der Tampon gut beschaffen. Man decantirt die Flüssigkeit von dem zu sammelnden Niederschlage so weit es angeht, rührt dann den Niederschlag auf und bringt denselben auf den Trichter. Die Filtration erfolgt dann langsam aber sicher. Der Niederschlag sinkt von selbst in die Spitze, adhärirt am Glase nur wenig und das Auswaschen gelingt sehr leicht. Der feuchte Niederschlag wird mittelst eines kleinen Platinspatels aus dem Trichter genommen und in ein Porzellanschälchen gebracht, der Rest mit der Spritzflasche abgespühlt und ebenfalls in das Schälchen gegeben, worin man ihn dann beliebig eintrocknet.

Nachweisung des Quecksilbers, Bleies und Kupfers. — Der auf vorstehende Weise erhaltene, im Schälchen getrocknete Niederschlag

wird in dem Schälchen mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen und damit erwärmt. Findet keine Einwirkung statt, bleibt der Niederschlag schwarz, so ist er Schwefelquecksilber. Es wird dabei vorausgesetzt, dass er durch sorgfältiges Auswaschen von der chloridhaltigen Flüssigkeit, aus welcher er niedergefallen, vollkommen befreit war, sonst kann Lösung erfolgen. Man giebt nun Salzsäure hinzu, erwärmt und verdampft die entstehende Lösung bis fast zur Trockne. Der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, wenn nöthig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure — es kann beim Zugiessen des Wassers gelbes, basisches, schwefelsaures Quecksilberoxyd sich ausscheiden — giebt eine Flüssigkeit, in welcher das Quecksilber mit Leichtigkeit und Sicherheit durch folgende Versuche zu erkennen ist.

Ein Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorür (von Zinn in Salzsäure) bringt in einer Probe der Flüssigkeit eine weisse Trübung oder einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor, und auf grösseren Zusatz von Zinnchlorür geht die weisse Farbe in Grau über, indem Quecksilber reducirt wird.

Giebt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Kupferblech oder eine Kupfermünze, die mittelst Salpetersäure sorgfältigst gereinigt sind, und berührt man das Kupfer in dem Tropfen mit einem Zinkstäbchen, so wird Quecksilber auf das Kupfer niedergeschlagen und man erhält, nachdem man den Tropfen durch Fliesspapier weggenommen hat, beim vorsichtigen Reiben der Stelle mit einem Stückchen weichem Holze (Zündhölzchen) oder dem Finger, einen weissen Flecken auf dem Kupfer.

Vorstehende Reactionen genügen; es müssen schon bedeutende Mengen von Quecksilber vorhanden sein, wenn Kali, Ammoniak, Jodkalium dasselbe anzeigen sollen.

Ist so das Quecksilber erkannt, so giebt man die ganze Menge der Flüssigkeit in eine kleine Digerirflasche, und fällt daraus das Quecksilber durch Zinnchlorürlösung, unter Anwendung gelinder Wärme. Den Inhalt des Probirgläschens, von der Prüfung auf Quecksilber mit Zinnchlorür, giesst man dazu. Die über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit wird nach erfolgter Reduction vorsichtig abgegossen, das Quecksilber sorgfältig in ein kleines, gewogenes Porzellanschälchen gespühlt, darin abgewaschen, an der Luft oder in gelinder Wärme getrocknet, nachdem man die letzten Tropfen der Flüssigkeit mit Fliesspapier weggezogen hat. Wenn man das in das Schälchen gespühlte, höchst fein zertheilte Quecksilber mit ein wenig Salzsäure erwärmt, so gelingt in der Regel die Vereinigung zu grösseren Tröpfchen. Die von dem Quecksilber abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem spitz zugehenden Glase, um jede Spur des Metalls, die abgeschlämmt sein könnte, zu erhalten. Das getrocknete Quecksilber wird in dem Schälchen gewogen. Reibt man dann in dem Schälchen mit einem reinen Finger, so gehen die kleinen Partikelchen des Metalls zu Tröpfchen zusammen, und reibt man dann den feinen Staub, welcher an dem Finger hängen bleibt, auf reines

Kupfer, so wird dies verquecksilbert. Durch Erhitzen einiger Quecksilbertröpfchen in einem Glasrohre lässt sich der charakteristische Anflug von metallischem Quecksilber erkennen, der beim Reiben mit einem Hölzchen zu glänzenden Tröpfchen zusammengeht.

Besteht der durch Schwefelwasserstoff erhaltene, in dem Schälchen gesammelte Niederschlag aus Schwefelblei, so wird derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure entfärbt, und beim Verdampfen, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, bleibt ein weisser Rückstand in dem Schälchen, der, mit Wasser übergossen, schwefelsaures Bleioxyd als weisses Pulver zurücklässt. Sollte sich beim Eindampfen eine dunkle Färbung einstellen, die Folge davon, dass dem Schwefelmetalle noch organische Stoffe anhängen, so beseitigt man diese leicht durch Zugeben von einigen Körnchen chlorsaurem Kali.

Man spühlt den ganzen Inhalt des Schälchens in ein spitzzugehendes Probirglas, lässt das schwefelsaure Bleioxyd sich absetzen und wäscht es einige Mal durch Aufgiessen von Wasser ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten vereinigt man in einem grösseren Glase, um jedes Theilchen des Bleisalzes, das etwa abgeschlämmt worden, noch zu gewinnen. Mit Umsicht und Geduld gelingt es so, die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds ohne Anwendung eines Filters zu sammeln. Das pulverige Salz lagert sich gern auch an den Wänden des Glases ab, durch vorsichtiges Umrühren der Flüssigkeit über dem Bodensatze ist man aber im Stande den grössten Theil davon zum Niederfallen zu bringen, und was dann an den Wänden bleibt, hängt so fest, dass es beim Abgiessen nicht mit geht.

In demselben Glase, in welchem sich das schwefelsaure Bleioxyd abgelagert hat, kann nun auch die Zersetzung desselben durch kohlensaures Alkali bewerkstelligt werden. Man übergiesst es mit einer Lösung von zweifach-kohlensaurem Natron oder von kohlensaurem Ammon, lässt diese, unter öfterem Aufrühren des Bodensatzes, mehrere Stunden darauf wirken, giesst oder hebt die klare Flüssigkeit ab, ersetzt sie nochmals durch eine Lösung des kohlensauren Alkalis, decantirt diese wiederum nach einiger Zeit und wäscht schliesslich das entstandene kohlensaure Bleioxyd einigemale durch Aufgiessen von Wasser ab. Auch hier kann man durch Geduld und Umsicht das pulverige Salz fast vollständig als Bodensatz erhalten. Sämmtliche abgegossene Flüssigkeiten vereinigt man ebenfalls in einem Glase, um jede Spur der etwa abgeschlämmten trübenden Theilchen noch zu gewinnen.

Man übergiesst nun das kohlensaure Bleioxyd in dem Probirgläschen mit etwas Wasser und fügt tropfenweise Salpetersäure hinzu. Es löst sich vollständig zu einer nicht im mindesten trüben Flüssigkeit, in welcher das Blei durch die bekannten Reagentien nachgewiesen werden kann. Chromsaures Kali bringt darin einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd hervor; — Jodkalium fällt gelbes Jodblei, das

sich, in der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, löst und beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen ausscheidet; — Schwefelsäure fällt weisses pulveriges schwefelsaures Bleioxyd u. s. w.

Soll das Blei quantitativ bestimmt werden, so kann man das in dem Probirgläschen gesammelte schwefelsaure Bleioxyd in ein gewogenes Porzellanschälchen spühlen, es in diesem gut austrocknen und wägen. Dann weicht man es wieder in Wasser auf und spühlt es mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali in das Probirgläschen, um die Zersetzung zu bewerkstelligen. Uebrigens ergiebt sich die Menge des Bleies schon aus dem Gewichte des Schwefelbleies (PbS).

Obgleich man bei der Nachweisung des Bleies auf beschriebene Weise das Filtriren recht wohl vermeiden kann, so steht doch nichts entgegen, sowohl das schwefelsaure Bleioxyd als auch das kohlensaure Bleioxyd auf einem Filter zu sammeln. Wird für das schwefelsaure Bleioxyd ein gewogenes Filter genommen, so kann es, nach dem Trocknen, auf dem Filter gewogen werden. Dann digerirt man es, mit dem Filter, wenn es nicht anders geht, mit der Lösung des kohlensauren Alkali, wäscht das entstandene kohlensaure Bleioxyd, eventuell mit dem Filter, auf einem Filter aus und löst es auf dem Filter durch salpetersäurehaltiges Wasser. Die Bleisalzlösung wird so meistens sehr sauer erhalten, man verjage in diesem Falle die überschüssige Säure durch Eindampfen der Lösung, was natürlich eventuell auch im ersten Falle geschehen muss.

Wenn der im Schälchen gesammelte, durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Schwefelkupfer ist, so entsteht bei der Behandlung desselben mit Salpetersäure eine blaue Kupferoxydsalzlösung und beim Eindampfen bis fast zur Trockne, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, zur Verjagung der Salpetersäure, bleibt ein bläulicher Rückstand. Eintretende dunkle Färbung lässt sich auch hier leicht durch ein wenig chlorsaures Kali beseitigen. Nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, so resultirt eine Lösung, in welcher das Kupfer durch die bekannten Reagentien sicher angezeigt wird. Ammoniakflüssigkeit im Uebermaass färbt die Lösung tiefblau; — gelbes Blutlaugensalz bringt eine braunrothe Färbung oder einen braunrothen Niederschlag hervor; — metallisches Eisen — die Spitze einer starken, gut abgeriebenen Stricknadel, oder eines kleinen Messers — verkupfert sich darin.

War das Schwefelkupfer (CuS) gewogen worden, so ergiebt sich daraus schon annähernd genug die Menge des Kupfers. Es ist aber begreiflich auch eine nachträgliche quantitative Bestimmung des Metalls möglich. Man macht die angeführten, das Vorhandensein des Kupfers constatirenden Versuche mit einem Antheile der aus dem Schwefelkupfer erhaltenen und gewogenen Kupfersalzlösung, fällt aus der übrigen Lösung schwarzes Kupferoxyd durch Natronlauge in der Wärme, indem man zugleich ein wenig Stärkezucker (Traubenzucker, Honig) zugiebt, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus, troknet ihn, bringt ihn

mit dem Filter in einen Porzellantiegel und verbrennt das Filter. Es bleibt Kupferoxyd zurück, das gewogen wird. Oder man nimmt die Fällung mit Natronlauge mit der ganzen Menge der Lösung vor, vor der qualitativen Prüfung, löst das erhaltene und gewogene Kupferoxyd in Salpetersäure und Schwefelsäure, verdampft die Salpetersäure, verdünnt den Rückstand mit Wasser und prüft diese Flüssigkeit. Der Zusatz von Stärkezucker bezweckt die Fällung durch Natronlauge vollständig zu machen; ohne diesen Zusatz bleibt gewöhnlich die über dem ausgeschiedenen Kupferoxyde stehende alkalische Flüssigkeit blau, auch wenn man nachträglich noch chlorsaures Kali zur Zerstörung der organischen Stoffe angewandt hatte.

Wer es für überflüssig hält, aus der, durch Behandeln des Rückstandes A mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhaltenen Lösung die Metalle durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle abzuscheiden, um sie in angegebener Weise sammeln und behandeln zu können (siehe oben, Seite 91), der verdampft die Lösung, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis alle Salzsäure verjagt ist, wobei eintretende dunkle Färbung durch chlorsaures Kali oder Salpetersäure möglichst zu beseitigen ist. Der Verdampfrückstand, mit Wasser verdünnt, hinterlässt eventuell schwefelsaures Bleioxyd, das, wie oben gelehrt, näher zu untersuchen ist. Quecksilber und Kupfer werden in der Lösung durch die oben angeführten Reactionen erkannt. Kupfer giebt sich begreiflich auch durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen. Die Behandlung von A mit Salzsäure und chlorsaurem Kali scheint mir immer zweckmässiger, als die Behandlung mit Salpetersäure (unter Zufügung von Salzsäure, wenn durch die Salpetersäure die schwarze Farbe nicht verschwindet), sie führt rascher zum Ziele. Dass man, nach wiederholtem Eindampfen mit Salpetersäure, schliesslich etwas Schwefelsäure zusetzt, um die Salpetersäure zu vertreiben, versteht sich von selbst.

Wie man operirt, wenn A mit dem Filter bis zur vollständigen Verbrennung des Papiers im Tiegel erhitzt wurde (der Fall, wo nicht auf Quecksilber Rücksicht zu nehmen ist, Seite 91), liegt auf der Hand. Der Rückstand im Tiegel wird mit Salpetersäure behandelt, die Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt worden, abfiltrirt und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zu Verjagung der Salpetersäure verdampft. Kupfer giebt sich durch die Farbe des Verdampfrückstandes zu erkennen; Blei dadurch, dass beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser schwefelsaures Bleioxyd ungelöst bleibt. Selbstverständlich ist dann das Vorhandensein von Kupfer oder Blei auf oben angegebene Weise zu constatiren. Es ist vielleicht nicht überflüssig daran zu erinnern, dass der Rückstand im Tiegel auch schon schwefelsaures Blei enthält, dass man also mit der Salpetersäure nicht zu sparsam sein dürfe; man muss danach trachten, alles schwefelsaure Bleioxyd hier in Lösung zu bringen.

Untersuchung der Flüssigkeit F. — Es ist dies die Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffgas der Niederschlag N erhalten wurde, bestehend aus den durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällbaren Schwefelmetallen (S. 60 [1]). In dieser Flüssigkeit muss sich das Zink finden, wenn in den zu untersuchenden Substanzen Zinkverbindungen vorhanden waren, ebenso das Chrom, im Fall chromsaures Kali, auch chromsaures Bleioxyd, vorhanden waren. Nach meinem Dafürhalten ist es am besten, die Flüssigkeit zu theilen, wenn auf beide Metalle Rücksicht genommen werden muss, was sicher nur äusserst selten der Fall sein wird [2]).

Nachweisung des Zinks. — Man macht die Flüssigkeit (F), resp. die Hälfte derselben, mit Ammoniakflüssigkeit schwach alkalisch, wobei sie sich dunkler färbt, und fügt Schwefelammonium hinzu. Es entsteht stets ein Niederschlag, da es in der Flüssigkeit nie an Eisenverbindungen und phosphorsauren alkalischen Erden fehlt, wenn dieselbe, wie ja angenommen, aus Speisen, Contentis u. s. w. resultirte. Chromoxydhydrat wird der Niederschlag wohl selten enthalten, da die vorhandenen organischen Stoffe die Fällung desselben meistens hindern werden.

Nachdem sich der Niederschlag gehörig in Flocken abgeschieden hat, setzt man verdünnte Essigsäure (concentrirten Essig) bis zur sauren Reaction hinzu, rührt tüchtig durch und lässt die Flüssigkeit einige Zeit in Ruhe. Der Niederschlag wird dabei heller, indem das Schwefeleisen, welches gleichzeitig mit dem Schwefelzink durch das Schwefelammonium gefällt wurde, gelöst wird, indess nicht immer vollständig. Auch Phosphorsäure-Salze der alkalischen Erden, eventuell Chromoxydhydrat, gehen in Lösung.

Man sammelt nun den Niederschlag, wäscht ihn gut aus, trocknet ihn und röstet ihn (eventuell mit dem Filter) in einem kleinen Porzellantiegel.

Der Rückstand im Tiegel wird in Schwefelsäure, unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, gelöst, die Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Diese Flüssigkeit ist eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, in welcher das Zink durch Reagentien nachgewiesen werden kann.

Giebt man zu einer Probe der Lösung starkes Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht meistens kein Niederschlag, aber fügt man dann eine Lösung von essigsaurem Natron hinzu, so scheidet sich weisses Schwefelzink als flockiger Niederschlag ab. Nur wenn jede Spur von freier Schwefelsäure durch Abdampfen entfernt worden war, kann unmittelbar in der Lösung durch Schwefelwasserstoff der weisse Niederschlag sich bilden.

Natronlauge scheidet aus einer Probe der Lösung, bei vorsichtigem Zugeben, weisses Zinkoxydhydrat ab, das sich im Ueberschuss der Lauge

[1]) Ich bemerke eben, dass es dort vergessen ist, die Flüssigkeit mit F. zu bezeichnen. — [2]) Chromsaures Zinkoxyd dient als gelbe Malerfarbe.

leicht löst. In dieser Lösung bringt Schwefelwasserstoffwasser eine weisse Fällung von Schwefelzink hervor.

Kohlensaures Natron fällt aus der Lösung, beim Erhitzen, weisses kohlensaures Zinkoxyd. Man kann diese Fällung mit der gesammten Lösung ausführen, das kohlensaure Zinkoxyd glühen und das rückständige Zinkoxyd wägen. Mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und geglüht, wird es grün.

Sollte die durch Behandeln des Rückstandes im Tiegel mit Schwefelsäure u. s. w. erhaltene Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd (s. oben) nicht farblos, sondern gelb, also eisenhaltig sein, so neutralisirt man dieselbe mit kohlensaurem Natron, so weit es angeht, ohne dass eine bleibende Fällung entsteht, setzt essigsaures Natron hinzu und erhitzt zum Sieden. Es scheidet sich dann Eisenoxydhydrat aus und das Filtrat von diesem ist reine Zinksalzlösung, aus welcher Schwefelwasserstoffwasser unmittelbar weisses Schwefelzink fällt u. s. w,

Nachweisung des Chroms. — Die Flüssigkeit (F), oder die andere Hälfte derselben, wird zur Trockne verdampft; der Rückstand in der Schale mit gepulvertem Salpeter gemengt und sorgfältig ausgetrocknet. Sollte der Rückstand zu fest an der Schale haften, so macht man ihn mit Wasser feucht und verreibt ihn mit dem Salzpulver, dann trocknet man aus.

Das Gemisch aus Rückstand und Salzpulver wird nun, in kleinen Antheilen, in einen Porzellantiegel eingetragen, in welchem sich ein wenig schmelzender Salpeter befindet. Ein einfacher Bunsen'scher Brenner giebt dazu Hitze genug. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) werden die organischen Stoffe zerstört, und aus dem Chromoxyde des vorhandenen Chromoxydsalzes entsteht Chromsäure-Salz (chromsaures Kali). Die Masse im Tiegel darf nicht die dunkle Färbung unvollständig verbrannter organischer Stoffe zeigen; wäre dies der Fall, so müsste noch Salpeter zugegeben werden.

Nachdem die Masse im Tiegel einige Zeit geglüht hat, lässt man erkalten, digerirt den Inhalt des Tiegels, im Tiegel, oder den Tiegel mit dem Inhalte in einem Becherglase, mit warmem oder heissem Wasser und filtrirt die entstandene Lösung ab.

Ist Chromsäure-Salz in der Lösung vorhanden, wenn auch in nur geringer Menge, so giebt sich dies durch citrongelbe Farbe derselben kund, und da ich nicht wüsste, wovon sonst die gelbe Färbung herrühren könnte, so ist diese schon ein Beweis des Vorhandenseins von Chrom. Auch die Schmelze im Tiegel zeigte dann die charakteristische gelbe Farbe.

Einen Theil der Lösung neutralisirt man mit Essigsäure; essigsaures Bleioxyd fällt hierauf aus derselben gelbes chromsaures Bleioxyd. Zugleich mit niederfallendes schwefelsaures Bleioxyd beeinträchtigt nicht störend die Farbe des Niederschlags.

Zu einem anderen Theile der Lösung tröpfelt man concentrirte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Meistens schon dabei erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd, durch die in der Lösung frei werdende salpetrige Säure, oder sie erfolgt auf Zusatz von Weingeist beim Erwärmen; die Lösung verliert die gelbe Farbe, wird grün oder grünlich.

Wenn man die, bei der Nachweisung des Zinks, vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur Entfernung der Ammoniumsalze und Verkohlung der organischen Substanz erhitzt und die bleibende schwarze Masse mit Salpeter in angegebener Weise schmilzt, so resultirt beim Vorhandensein von Chrom ebenfalls eine Schmelze, die Chromsäure-Salz enthält.

Sollen organische Massen nur auf Chrom untersucht werden, so verkohlt man dieselben, begreiflich, ohne weiteres und verpufft die Kohle mit Salpeter [1]).

Untersuchung des Rückstandes R. — Es ist dies der Rückstand von der Behandlung der untersuchten Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (S. 55). Eine Untersuchung desselben ist anzurathen,

---

[1]) Ich habe geschwankt, ob ich von dem Chrom in diesem kleinen Buche reden sollte, oder nicht. Während der Correctur dieses Bogens hat sich nun hier in Braunschweig das Folgende ereignet. Eine in Braunschweig sehr beliebte Wurst ist die Mettwurst, eine Wurst, die nicht gekocht, sondern nur sehr kurze Zeit (einige Stunden) in den Rauch gehängt wird. Sie enthält also rohes, etwas geräuchertes Fleisch. Um diesem eine schön rothe Farbe zu geben, wird ihm, beim Zerhacken, ein wenig Salpeter mit dem Kochsalze zugesetzt. Für diesen Zweck liess nun vergangene Woche ein Fleischer Salpeter vom Kaufmanne holen und er erhielt ein Salz, das er nicht als Salpeter erkennt, deshalb zurückschickte; der Kaufmann liess indess sagen, das Salz sei roher (rother?) Salpeter und dieser sei besser als der gereinigte. Der Fleischer fabricirt also 40 Pfund Mettwurst mit dem Salze. Anstatt der schön rothen Farbe zeigte das fertige Fabrikat eine fahle, gelbliche Farbe, so dass es unverkäuflich war. Dies veranlasste den Fleischer, den Rest des Salpeters nach einem Apotheker zu bringen und sich Auskunft über denselben zu erbitten. Der vermeintliche Salpeter war rothes chromsaures Kali! Dass die Wurst, verkohlt und die Kohle verpufft, eine chromsäurehaltige Schmelze lieferte, versteht sich von selbst, entschied indess nicht, ob sie Chromsäure, oder durch Desoxydation entstandenes Chromoxyd enthielt. Mit vielem Wasser behandelt gab die Wurst ein klares Filtrat, in welchem Chromsäure nicht unmittelbar nachgewiesen werden konnte, aber das Filtrat eingedampft, der Rückstand verkohlt und verpufft, lieferte eine chromsäurehaltige Schmelze. Ich glaubte nicht, dass Wasser Chromsäure ausziehen würde, denn bringt man zerhacktes Fleisch in eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kali, so wird diese entfärbt, geht also das Salz mit dem Fleisch eine Verbindung ein (Kubel). Ein Hund verzehrte nach und nach bedeutende Mengen der Wurst ohne Nachtheil für sein Befinden. Man muss berücksichtigen, dass auf 40 Pfd. (20 Kilo) Fleischsubstanz, etwa 2 Loth (30 Grm.) rothes chromsaures Kali genommen waren dass also auf 500 Grm. der Wurst noch nicht 4 Decigramme des Salzes kommen, dass ferner ein Theil des Salzes von der Fleischsubstanz gebunden, wahrscheinlich auch desoxydirt war und dass das Salz von Fett und Fleisch eingehüllt war. Der Versuch konnte erst 14 Tage nach Bereitung der Wurst angestellt werden, denn so lange dauerte es, ehe ein Hund für denselben aufgetrieben wurde. Die conservirende Wirkung des Chromsäure-Salzes zeigte sich dabei, die Wurst war nicht verdorben, während sie sonst schon in wenigen Tagen sauer wird.

wenn oben, Seite 59 und 94, das Vorhandensein von Blei nachgewiesen worden ist; er kann dann schwefelsaures Bleioxyd enthalten. Wenn auf Silber Rücksicht zu nehmen ist, hat man dies ebenfalls in diesem Rückstande zu suchen; es kommt darin als Chlorsilber vor.

Man trocknet den Rückstand vollständig aus, zerreibt ihn, eventuell mit dem Filter, mengt ihn mit gepulvertem Salpeter und entwässertem kohlensaurem Natron und trägt das Gemenge, nach und nach, in einen glühenden hessischen Tiegel ein. Unter lebhafter Reaction (Verpuffung) wird die organische Substanz zerstört, wenn es nicht an Salpeter fehlt, der erforderlichen Falls noch zugesetzt werden kann (siehe oben: Nachweisung des Chroms).

Die geschmolzene Masse im Tiegel wird mit Wasser aufgeweicht, im Tiegel selbst, die trübe Flüssigkeit in ein Becherglas abgegossen, die Operation so oft wiederholt, bis der Tiegel leer geworden.

In die trübe Flüssigkeit im Becherglase leitet man Kohlensäuregas, um etwa vorhandenes ätzendes Alkali in kohlensaures umzuwandeln, dann lässt man sie, unter häufigem Aufrühren des Bodensatzes, einige Zeit stehen. Alles in dem Rückstande R vorhandene Blei muss sich in diesem Bodensatze als kohlensaures Bleioxyd finden.

Man wäscht nun den Bodensatz durch Decantiren aus, bis das abgegossene Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure und Chlor reagirt, und behandelt ihn mit Salpetersäure, die Säure bis zur sauren Reaction zutröpfelnd. Die entstandene Lösung wird auf Blei geprüft, wie Seite 94 angegeben.

Enthält der Rückstand R Chlorsilber, so wird aus diesem bei dem Schmelzen des Rückstands mit Salpeter und kohlensaurem Natron (siehe oben) das Silber reducirt. Man hat dann, nach dem Aufweichen der Schmelze in Wasser, nach Silberkügelchen an der Wand des Tiegels zu suchen, aber meistens ist das Metall fein zertheilt in der Schmelze vorhanden, diese grau färbend. Der Bodensatz im Becherglase, begreiflich ebenfalls grau, veranlasst dann beim Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme das Auftreten rother Dämpfe. In der entstandenen Lösung, die wenn nöthig durch Verdampfen von überschüssiger Säure befreit werden muss, ist das Silber durch die bekannten Erkennungsmittel (Salzsäure, chromsaures Kali u. s. w.) mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Bei einer Vergiftung durch Barytsalze findet sich begreiflich in dem Rückstande R schwefelsaurer Baryt, in einer Menge, welche dem Gehalte der untersuchten Substanzen an Schwefel und Schwefelsäure entspricht. Der Salpetersäure-Auszug des Bodensatzes im Becherglase (siehe oben) ist dann auf Baryt zu prüfen; er wird z. B., selbst höchst verdünnt, durch Schwefelsäure gefällt, wird aber nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Was Salpetersäure ungelöst lässt, enthält aber meistens auch noch schwefelsauren Baryt. Es kann mit kohlensaurem Natron geschmolzen oder mit einer Lösung dieses Salzes gekocht werden, um den schwefelsauren

Baryt in kohlensauren umzuwandeln. In gleicher Weise wird der schwefelsaure Baryt behandelt, welcher aus dem Filtrate von R gefällt ist.

Wie ich es bei der Untersuchung auf Alkaloide gethan habe, will ich auch hier schliesslich zusammenstellen, wo sich die verschiedenen Erzmetalle bei dem beschriebenen Gange der Untersuchung auf metallische Gifte finden:

R, Rückstand von der Behandlung der Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali (Blei, Silber, auch Barium).

N, Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus der von R abfiltrirten Flüssigkeit (alle Metalle, Silber ausgenommen).

A, Rückstand von der Behandlung des Niederschlags N mit Schwefelammonium (Quecksilber, Kupfer, Blei).

B, Rückstand vom Verdampfen der Lösung, welche durch Schwefelammonium aus N erhalten (Arsen, Antimon, Zinn).

  α, Rückstand von der Behandlung von B nach Meyer (Antimon, Zinn).

  β, Lösung aus B, nach Meyer erhalten (Arsen).

F, Filtrat vom Niederschlage N (Zink, Chrom).

Dass das Blei aus dem Filtrate von R, vor dessen Behandlung mit Schwefelwasserstoff, zweckmässig durch Schwefelsäure beseitigt wird, so weit es angeht, mag nochmals gesagt werden; eben so, dass man aus diesem Filtrate Barium durch Schwefelsäure fällt (Seite 59 Anmerk.)

Abscheidung des Arsens als Arsensuperchlorür. — Auf den Umstand, dass sich Arsen als Superchlorür (Terchlorid: $AsCl_3$) verflüchtigt, wenn man Massen, worin arsenige Säure enthalten ist, mit Salzsäure, oder, was dasselbe, mit Kochsalz und Schwefelsäure erhitzt, hat man ein Verfahren gegründet zur Auffindung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

Man bringt die zu untersuchenden Substanzen (Speisen, Contenta u. s. w.) in eine tubulirte Retorte, fügt eine reichliche Menge Kochsalz, hierauf Schwefelsäure, in zur vollständigen Zersetzung des Salzes nicht ausreichender Menge hinzu (auf 6 Kochsalz etwa 5 concentrirte gereinigte Schwefelsäure), sorgt für gehörige Vermischung und destillirt in eine gut abzukühlende Vorlage. Das Destillat enthält Chlorarsen, wenn arsenige Säure in den Substanzen enthalten war.

Es ist wesentlich, die Destillation möglichst weit fortzusetzen, weil das Chlorarsen vorzüglich gegen das Ende derselben übergeht, nämlich dann, wenn die Temperatur höher wird, in Folge der Concentration des Retorteninhalts.

Schneider empfiehlt, geschmolzenes Kochsalz, oder Steinsalz, in Stücken anzuwenden, und die Schwefelsäure nach und nach, während der Destillation, durch eine Eingussröhre zuzusetzen, welche in der Mitte wie

eine Sicherheitsröhre gebogen ist. Man kann dann, wenn die in die Retorte gebrachte Masse sehr dünn sein sollte, vor dem Eingiessen der Schwefelsäure einen Theil des Wassers abdestilliren, um sie concentrirter zu machen.

H. Rose schlägt vor, das Verfahren in folgender Weise auszuführen, wobei zugleich Rücksicht auf das Vorhandensein von Arsensäure genommen ist, welche unter den fraglichen Umständen Chlorarsen nicht liefert. Man unterwirft die Substanzen in einer tubulirten Retorte mit Stücken geschmolzenen Kochsalzes oder Steinsalzes und mit Schwefelsäure der Destillation, indem man 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat auf 1 Aeq. Kochsalz rechnet, und setzt die Destillation so lange fort, bis eine geringe Menge des Destillats durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gelb gefällt oder gelb gefärbt wird. Alles Arsen, was als arsenige Säure vorhanden war, ist dann als Chlorarsen verflüchtigt. Man bringt hierauf in die Retorte, nachdem sich deren Inhalt abgekühlt hat, eine neue Menge von Kochsalz und Schwefelsäure in dem angeführten Verhältnisse, so wie etwas schweflige Säure (concentrirte Lösung der Säure) und digerirt einige Zeit bei gelinder Wärme. Durch die schweflige Säure wird die Arsensäure, welche bei der Destillation unverändert in der Retorte bleibt und geblieben ist, zu arseniger Säure desoxydirt. Nachdem man nun durch Zugeben von concentrirter Eisenchloridlösung, bis zum Verschwinden des Geruchs nach schwefliger Säure, den Ueberschuss dieser Säure in Schwefelsäure verwandelt hat, beginnt man die Destillation von Neuem und erhält dadurch den Theil des Arsens, welcher als Arsensäure in der vergifteten Substanz enthalten war, im Destillate als Chlorarsen.

Es leuchtet ein, dass man nach dem Verfahren das Arsen aus einer vergifteten Masse am schnellsten in eine relativ reine Lösung (das Destillat) überführen kann, demohngeachtet ist sein Werth nicht von Bedeutung, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird.

Man sieht dem Destillate nicht an, ob es Chlorarsen enthält oder nicht; das Vorhandensein von Arsen in demselben muss also erst nachgewiesen werden. Man hat vorgeschlagen, das Destillat unmittelbar für das Verfahren Berzelius - Marsh zu verwenden, es also unmittelbar in das Gasentbindungsgefäss des Fig. 6 Seite 59 abgebildeten Apparats zu bringen. Für diese Verwendung muss das Destillat völlig frei sein von schwefliger Säure, es entsteht sonst im Wasserstoffapparate Schwefelwasserstoff, welcher das Arsen als Schwefelarsen fällt. Deshalb darf bei der Destillation Schwefelsäure nicht im Ueberschusse vorhanden sein und muss die, nach Rose's Verfahren absichtlich zugesetzte schweflige Säure, durch Eisenchlorid beseitigt werden.

Wenn nun aber auch das Destillat schweflige Säure nicht enthält, es ist doch wenig geeignet für das Verfahren Berzelius-Marsh. Ich habe mich schon früher (Seite 73) im Allgemeinen gegen das Einbringen von Salzsäure in das Gasentwicklungsgefäss ausgesprochen und muss es in unserm Falle noch speciell thun, wo neben einer ausserordentlich grossen

Menge Salzsäure eine ausserordentlich kleine Menge von Arsen vorkommen kann. Jedenfalls ist das Destillat nur in sehr kleinen Portionen, nach und nach, einzugiessen.

Das Destillat ist aber auch nie eine reine Lösung von Chlorarsen, sondern enthält flüchtige organische Stoffe, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf die organischen Substanzen bei der Destillation entstehen. Diese Stoffe können das Resultat unsicher machen, sehr störend wirken.

Dass die Prüfung des Destillats mit Silberlösung empfohlen worden würde ich nicht glauben, wenn ich es nicht gelesen hätte. Man erwäge, wieviel einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zugesetzt werden muss, um erst alles Chlor zu fällen, wie viel Salpetersäure in die Flüssigkeit kommt, und welche Menge salpetersaures Ammon beim Neutralisiren mit Ammoniakflüssigkeit entsteht! In einer Flüssigkeit, die viel salpetersaures Ammon enthält, kann aber ein Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd gar nicht entstehen.

Es wird daher stets am gerathensten, ja allein zulässig sein, das Arsen aus dem Destillate durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen zu fällen. Die Fällung erfolgt aber, nach meiner Erfahrung, nicht leicht, wegen der vorhin erwähnten organischen Stoffe; die Flüssigkeit färbt sich stark gelb, das Schwefelarsen scheidet sich sehr langsam ab, wenn nur geringe Mengen von Arsen vorhanden sind, und muss jedenfalls noch von den organischen Beimengungen befreit werden [1]). Besser gelingt die Fällung, wenn man das Destillat mit chlorsaurem Kali erhitzt, dann die entstandene Arsensäure durch schweflige Säure desoxydirt und in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet.

Der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag kann nicht ohne weiteres für Schwefelarsen genommen werden, sondern es muss erst noch constatirt werden, dass er wirklich Schwefelarsen ist. Der Niederschlag kann nämlich Schwefelantimon oder Schwefelzinn sein, denn, wenn Massen, welche Antimon- oder Zinn-Verbindungen enthalten, mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt werden, so kommen Antimonchlorid und Zinnchlorid ins Destillat. Der Niederschlag muss also weiter bearbeitet werden, wie es Seite 62 u. f. beschrieben ist.

Berücksichtigt man nun noch, dass nach dem Verfahren das Arsen nicht gefunden wird, wenn es als Schwefelarsen vorhanden ist, welches durch Fäulniss entstanden sein kann (Seite 56) und dass, wenn kein Arsen gefunden wurde, doch noch die Behandlung der Masse mit chlorsaurem Kali und Salzsäure nöthig ist, im Falle auf andere Metalle untersucht werden muss, so wird man dem Urtheile, das ich oben über den Werth des Verfahrens gefällt habe, beistimmen.

---

[1]) Von Fyfe ausgeführte Versuche erinnern an den oben Seite 46 besprochenen Versuch mit Kokkelskörnern. 30 Grm. Suppe, denen 0,5 bis 0,05 Grm. arseniger Säure beigemengt war, gaben mit Kochsalz und Schwefelsäure destillirt, ein Destillat, in welchem sich das Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen liess.

Die Dialyse in der gerichtlichen Chemie.

Als Graham's höchst interessante Entdeckung [1]) bekannt wurde, hielten Manche dieselbe für eine äusserst wichtige Errungenschaft der gerichtlichen Chemie. Was der ruhig beurtheilende Praktiker vorher sah, ist eingetroffen, man hat erkannt, dass die Dialyse nur in sehr seltenen Fällen bei der Ausmittelung mancher Gifte benutzt werden wird; ich für meine Person kann mir in diesem Augenblicke sogar nicht einen einzigen Fall vergegenwärtigen, wo ich sie an die Stelle des üblichen Verfahrens der Ausmittlung setzen würde.

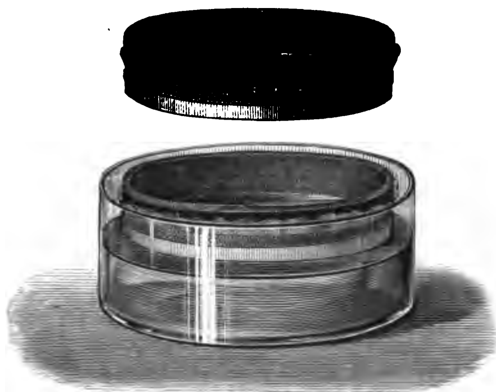
Man versteht bekanntlich unter Dialyse die durch eine feuchte Membran bewirkte Trennung verschiedener Körper von einander. Bringt man in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, eine Lösung verschiedener Körper und lässt man das Gefäss auf Wasser schwimmen, oder hängt man es in Wasser, so gehen manche von den gelösten Körpern, durch das Pergamentpapier hindurch, allmälig in das Wasser über, andere nicht, oder doch nur in weit geringerer Menge. Zu den durchgehenden Körpern gehören die krystallisirenden Körper (Krystalloide, nach Graham) zu den nicht durchgehenden, die nicht krystallisirenden Körper (Colloide); man vermag also durch Dialyse beide Classen von Körpern von einander zu trennen. — Salze, Zucker, arsenige Säure, Alkaloide sind z. B. Krystalloide; Eiweiss, Gummi, Schleim sind Colloide.

Fig. 17 zeigt einen Dialysations-Apparat, den man sich sehr leicht anfertigen kann. Man bildet aus einem 5 bis 8 Centimeter (2 bis 3 Zoll) breiten, 30 bis 45 Centimeter (1 bis $1^1/_2$ Fuss) langen Streifen einer Gutta-Percha-Platte einen Reifen auf die Weise, dass man die durch Erwärmen erweichten Enden des Streifens aneinander schweisst. Diesen Reifen überspannt man auf der einen Seite mit Pergamentpapier, indem man eine grössere Scheibe des nassen Papiers über denselben legt, das Ueberstehende an die Seitenwand drückt und mittelst Bindfaden festbin-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 1.

det. Nachdem das Papier trocken geworden, muss man durchaus untersuchen, ob es dicht ist, nicht kleine Löcher hat. Man giesst dazu in das

Fig. 17.



entstandene siebförmige Gefäss Wasser und sieht zu, ob dies hier und da durchsickert. Solche Stellen bezeichnet man mit Bleistift, bestreicht sie dann mit concentrirter Eiweisslösung und erwärmt sie bis zum Gerinnen des Eiweisses; dadurch werden die Löcher verstopft.

Ueber die Anwendung des Dialysators braucht dem Obigen nur wenig hinzugefügt zu werden. Man stellt den Dialysator auf Wasser, in einem passend grösseren Gefässe (siehe Fig. 17), und giesst die zu dialysirende Flüssigkeit, oder verdünnte Masse in denselben. Je dünner die Flüssigkeitsschicht im Dialysator ist und je grösser die Menge des Wassers ausserhalb des Dialysators, desto rascher und vollständiger findet die Abscheidung der Krystalloide statt, desto rascher und vollständiger gehen dieselben aus dem Dialysator durch die Membran nach Aussen. Bei einem Versuche Graham's, wo eine Lösung von arseniger Säure in eiweisshaltigem Wasser dialysirt wurde, die Lösung im Dialysator 5 Millimeter hoch stand und das Wasser, ausserhalb desselben, das 20fache Volumen der Lösung betrug, waren nach 24 Stunden 85 Procent der arsenigen Säure in das Wasser übergegangen. Ein so grosses Volumen Wasser zu nehmen ist im Allgemeinen nicht rathsam, besser ist es, etwa das Vierfache vom Volumen der zu dialysirenden Flüssigkeit in das äussere Gefäss zu bringen und es von Zeit zu Zeit, etwa alle 12 Stunden, durch neues Wasser zu ersetzen.

Selbst in dem Falle, dass Speisen und Contenta nur auf Arsen zu untersuchen seien, wird durch die Dialyse nicht viel gewonnen. In der resultirenden Flüssigkeit, dem Diffusate, muss das Vorhandensein von Arsen nachgewiesen werden und dies kann mit völliger Sicherheit nur auf die Weise geschehen, dass man das Diffusat so weiter bearbeitet, wie die

durch Behandeln der zu untersuchenden Substanzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali resultirende Flüssigkeit. Beim Vorhandensein von grösseren Mengen arseniger Säure wird allerdings aus dem mit Salzsäure angesäuerten Diffusate ohne Weiteres durch Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt werden, aber dies ist nicht völlig frei von organischen Substanzen. Das Diffusat unmittelbar in den Wasserstoffapparat zu bringen, um Arsenspiegel zu erhalten, kann wegen des Vorhandenseins von organischen Substanzen und dem eventuellen Vorhandensein von anderen störenden Verbindungen (z. B. Salpetersäure-Salzen) auch nicht empfohlen werden.

Ebenso verhält es sich bei der Untersuchung auf Alkaloide. Das Diffusat ist keine reine Lösung des Alkaloids; es muss eingedampft und der Rückstand muss weiter so behandelt werden, wie der Weingeist-Auszug aus den Substanzen. Schon das Verdampfen einer so grossen Menge von Flüssigkeit ist lästig. Ich habe Pikrotoxin enthaltendes Bier durch Dialyse untersuchen lassen; es wurde weniger Pikrotoxin als ohne Dialyse erhalten und das Pikrotoxin war nicht bemerkenswerth reiner.

Dass der Dialyse die Untersuchung auf Blausäure und Phosphor vorangehen muss, wenn kein Fingerzeig auf die Natur des Giftes hinweist, und dass man, wenn kein metallisches Gift in dem Diffusate gefunden ist, doch noch nicht sagen kann, es habe eine Vergiftung mit solchen Giften nicht stattgefunden, brauchte kaum gesagt zu werden. Schwefelmetalle gehen nicht in das Diffusat ein, und auch wohl nicht die Metalle aus Verbindungen, wie sie manche Metallsalze mit Proteinstoffen bilden, z. B. Sublimat. Man muss also jedenfalls den Rückstand im Dialysator auch noch untersuchen.

Untersuchung auf Alkohol und Chloroform.

Den Alkohol im Körper nachzuweisen, im Falle des Todes durch übermässigen Genuss geistiger Getränke, oder des Todes im trunkenen Zustande, wird fast immer mehr interessant als wichtig sein. Die Nachweisung muss stets gelingen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode ausgeführt werden kann und wenn die zu untersuchenden Massen oder Substanzen (Mageninhalt, Lungen u. s. w.) in gut verschlossene Gefässe gegeben wurden. Gefässe, deren Mündung so weit ist, dass sie sich nicht verstöpseln lässt, müssen mit nasser Thierblase überbunden werden.

Der Geruch der zu untersuchenden Masse ist zunächst zu berücksichtigen und die Reaction zu ermitteln. Der Mageninhalt der in Trunkenheit Verstorbenen reagirt meistens stark sauer von Essigsäure und riecht sauer.

Die Abscheidung des Alkohols geschieht durch Destillation, nachdem die saure Reaction vorsichtig durch kohlensaures Natron abgestumpft worden ist. Man lasse die Masse eher noch ein wenig sauer, als dass man sie alkalisch mache. Die Destillation wird im Wasserbade aus einer tubulirten Retorte oder einem Kolben bewerkstelligt, unter Anwendung eines Kühlapparats mit gläserner Röhre. Sollte es nicht möglich sein, die Masse, ohne weiteres, oder zerkleinert, in die Retorte oder den Kolben zu bringen, so rührt man dieselbe mit Wasser an, presst das Flüssige ab und verwendet dies zur Destillation. Wie viel abzudestilliren ist, muss dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben; $^1/_8$ bis $^1/_6$ der Masse wird stets genug sein.

Das erhaltene Destillat wird über wasserentziehende Substanzen rectificirt, aus dem Wasserbade. Man giebt das Destillat in eine kleine tubulirte Retorte, einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche, und schüttet reichlich trocknes kohlensaures Kali oder Chlorcalcium hinzu und destillirt nach einiger Zeit. Dass auch hierbei ein Kühlapparat angewandt wird, versteht sich wohl von selbst, eben so, dass dieser Kühlapparat ein passend kleinerer sein muss. In Ermangelung eines solchen benutzt man eine mehrere Fuss lange, einige Linien weite, dünnwandige Glasröhre, die mit Pa-

pier umwickelt ist, das fortwährend durch auffliessendes Wasser benetzt wird. Die Röhre ist unten abwärts gebogen, so dass sie in die Vorlageflasche hineintritt und ist, begreiflich, nach dieser hin geneigt. Wie viel abzudestilliren ist, muss wiederum dem Tacte des Arbeitenden überlassen bleiben.

In dem Destillate wird sich nun der Alkohol fast immer schon durch den Geruch erkennen lassen. Durch Wägung in einem Fläschchen bestimmt man das specifische Gewicht, woraus sich der Betrag des Alkoholgehalts ergiebt.

Das Destillat, in einem Platinlöffel erhitzt, entzündet sich, wenn auch nur wenig Alkohol darin vorhanden ist.

Giebt man zu dem alkoholhaltigen Destillate etwas Schwefelsäure und ein wenig chromsaures Kali und erhitzt man, so erfolgt Desoxydation der Chromsäure zu Chromoxyd, die gelbe Farbe der Flüssigkeit geht in eine grüne oder grünliche über. Zugleich zeigt sich der Geruch nach Aldehyd.

Wird das Erhitzen des Destillats mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali in einer kleinen Retorte vorgenommen, so sammelt sich in der kleinen gut gekühlten Vorlage eine aldehydhaltige Flüssigkeit, die mit Natronlauge erwärmt sich gelb oder bräunlich färbt und dabei den charakteristischen Zimmtgeruch des sogenannten Aldehydharzes annimmt.

Vermischt man das alkoholische Destillat mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und fügt man dann ein wenig Essigsäure-Salz hinzu, so tritt beim Erhitzen der charakteristische Essigäthergeruch auf.

Es ist wohl kaum nöthig zu sagen, dass durch die vorstehenden Reactionen der Alkohol auch in einem bei der Untersuchung auf Blausäure und Phosphor resultirenden alkoholhaltigen Destillate nachgewiesen wird, wenn die Nachweisung nöthig sein sollte (Seite 11).

Morin theilt einen Fall mit, wo sich bei der Section eines Mannes, der sich im Zustande der Trunkenheit ertränkt hatte, ein starker Aethergeruch zeigte. Der Mageninhalt wurde destillirt, nach Neutralisation mit zweifach kohlensaurem Natron; es resultirte ein leicht opalisirendes Destillat von sehr bemerkbarem Aethergeruche. Das Destillat, in einer Flasche mit kohlensaurem Kali versetzt, bis sich nichts mehr von diesem löste, gab beim ruhigen Hinstellen eine dünne Flüssigkeitsschicht von Aethergeruch, welche brennbar war. Morin meint, dass sich der Alkohol unter Umständen im Magen in Aether verwandle.

Die Abscheidung des Chloroforms wird wie die des Alkohols bewerkstelligt. Die kleinsten Mengen von Chloroform lassen sich auf folgende Weise erkennen. Man bringt die auf Chloroform zu prüfende Flüssigkeit in einen kleinen Kolben oder eine Kochflasche und befestigt in deren Mündung, mittelst eines durchbohrten Korks, eine rechtwinklig gebogene, verhältnissmässig weite Glasröhre. Man erwärmt nun die

Flüssigkeit, während eine Stelle des horizontalen Schenkels der Glasröhre mittelst einer Lampe zum anfangenden Glühen erhitzt ist. Das entweichende Chloroform wird an der glühenden Stelle zerlegt in Kohle, Salzsäure und Chlor und ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Streifen Papier, den man in die Mündung der Röhre geschoben hat, wird gebläut. Dass die Färbung wieder verschwindet, wenn Chlor im Ueberschusse zu dem Papiere kommt, versteht sich von selbst; ich will aber darauf aufmerksam machen, dass die Färbung gar nicht zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und dann den Papierstreifen in die Röhre schiebt. Da nämlich Kleister, welcher von Jod gebläut ist, bei Siedhitze entfärbt wird, so kann Kleister bei Siedhitze durch Jod nicht blau werden.

Med.-For. & Blood Stains.

Erkennung der Blutflecken.

Nach einem Morde ist es bisweilen von höchster Wichtigkeit, zu entscheiden, ob Flecken auf Kleidungsstücken, auf dem Fussboden, auf einem Messer, Beile u. s. w. Blutflecken sind oder nicht, und auch in anderen Fällen kann der Nachweis, Flecken rühren von Blut her, als Indicium dienen [1]). Dass die Erkennung von Flecken als Blutflecken unter manchen Umständen leicht sein werde, unter anderen Umständen mehr oder weniger schwierig sein müsse, ja unmöglich sein könne, leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, wo und wie sich die Flecken vorfinden können. Die Flecken können frisch oder alt sein, es kann versucht sein, sie durch kaltes oder heisses Wasser zu beseitigen, das Zeug kann ungefärbt oder gefärbt sein, der Fussboden kann Holz, Stein oder Erde, das eiserne Instrument blank oder rostig sein.

Bis vor etwa zehn Jahren war man in Bezug auf die Erkennung von Blutflecken fast ausschliesslich auf chemische Reactionsmittel angewiesen, deren Natur und Benutzung sich darauf gründete, dass das Blut einen rothen, eisenhaltigen Farbestoff und Proteinsubstanzen enthält. Man sah zu, ob sich, durch Wasser oder alkalisches Wasser, aus den Flecken ein röthlicher Auszug erhalten liess oder nicht; ob der Auszug die Reactionen einer proteinhaltigen Flüssigkeit gab, oder nicht; ob Eisen vorhanden, oder nicht; man versuchte die Bildung von Cyankalium, wobei man wohl beachten musste, dass Wolle, Seide, stickstoffhaltige organische Substanzen überhaupt, die Bildung von Cyankalium veranlassen. Aus der ganzen Reihe bejahender Reactionen dieser Art zog man nun den Schluss, die Flecken seien Blutflecken. An einem specifischen Erkennungsmittel des Bluts fehlte es, wenn es nicht etwa möglich war, das Vorhandensein von Blutkörperchen durch das Mikroskop nachzuweisen.

Seit jener Zeit haben sich die Verhältnisse sehr zu Gunsten der Sache geändert; wir besitzen jetzt ein Erkennungsmittel des Bluts, das

---

[1]) Ein solcher Fall ist z. B. der folgende. Es war ein Hammel gestohlen und das Thier an Ort und Stelle abgekehlt worden. An dem Taschenmesser und der Kleidung des, des Diebstahls verdächtigen Individuums wurden Flecken als Blutflecken erkannt.

eben so charakteristisch als empfindlich ist, durch welches also die kleinsten Mengen Blut mit der grössten Sicherheit zu erkennen sind. Es war Teichmann, welcher die interessante Entdeckung machte, dass durch Behandeln von Blut mit concentrirter Essigsäure eigenthümliche rothbraune Krystalle erhalten werden können, die er Häminkrystalle nannte, und es war Brücke, welcher zeigte, dass sich auf dies Verhalten des Bluts die empfindlichste Probe für Blut gründen lasse. Erhitzt man nämlich die kleinste Menge Blutsubstanz (getrocknetes Blut oder eingedampften Wasserauszug aus trocknem Blut, aus Blutflecken) mit concentrirter Essigsäure (Essigsäurehydrat) und verdampft man die Lösung, so zeigen sich im Rückstande, unter dem Mikroskope, bei hinreichender (etwa 300-maliger) Vergrösserung, die fraglichen, in Fig. 18 und 19 abgebildeten Krystalle [1]).

Fig. 18.



Fig. 19.



Begreiflich hat man nun mit der grössten Sorgfalt ermittelt, wie operirt werden muss, um die Krystalle sicher zu erhalten. Ehe ich die vorgeschlagenen Verfahren beschreibe, mag das Folgende gesagt werden.

Trocknet Blut auf Zeug ein, so ertheilt es dem Zeuge Steifigkeit. Auf ungefärbtem Zeuge erscheinen Blutflecken mehr oder weniger dunkel rothbraun oder schwarzbraun, um so dunkler, je dicker und älter sie sind; ebenso auf Holz und Stein. Aus Zeug schneidet man die Flecken für die Untersuchung heraus; von Holz nimmt man sie vorsichtig mit einem scharfen Meissel oder Messer ab; von Stein oder Eisen schabt man sie sorgfältig ab.

Bringt man die von Blut durchdrungene Substanz in ein wenig kaltes Wasser, in einem Porzellanschälchen, so weicht das Blut auf, wenn es nicht durch heisses Wasser geronnen ist, es entstehen röthliche oder bräunliche Streifen oder Wolken, um so rascher, je frischer das trockne Blut ist. Flecken auf Zeug, Holz verschwinden dabei mehr oder weniger vollständig. Der Auszug, verdunstet, giebt einen rothbraunen oder braunen Rückstand.

Nun zur Darstellung der Häminkrystalle. Nach Hoppe-Seyler lässt man den mit einigen Tropfen kalten Wassers bereiteten, von Fasern und dergleichen möglichst freien Auszug aus Flecken u. s. w. in einem Uhrglase eintrocknen, an einem staubfreien Orte. Auf den Rückstand bringt man ein Körnchen Kochsalz, so klein, dass man es kaum sieht, tröpfelt 6 bis 8 Tropfen concentrirteste Essigsäure darauf, reibt nöthi-

[1]) Nach Bojanowsky; Fig. 18 aus frischem Blut; Fig. 19 aus alten Blutflecken.

genfalls mit einem dünnen Glasstäbchen etwas zusammen, erhitzt nach erfolgter Lösung schnell einmal über einer kleinen Flamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmälig verdunsten. Den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, untersucht man unter dem Mikroskope. Resultat ausgezeichnet.

Nach Anderen, z. B. Brücke, werden die Flecken, oder das Abgeschabte, mit etwas concentrirtester Essigsäure in einem Glasröhrchen aufgekocht; von der abgegossenen oder abfiltrirten Lösung werden einige Tropfen auf einem Uhrglase, nachdem eine Spur Kochsalz zugegeben ist, bei 40 bis 80° C. zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mikroskopisch untersucht. Es macht bei diesem Verfahren keinen Unterschied, ob das Blut geronnen oder nicht geronnen ist.

Erdmann hat gezeigt, dass sich die ganze Operation der Darstellung der Häminkrystalle auf dem Objectglase ausführen lässt und ich kann versichern, dass wer einmal auf diese Weise gearbeitet hat, nicht leicht mehr auf andere Weise arbeiten wird. Der Erfolg des Erdmann'schen Verfahrens muss wunderbar genannt werden. Man bringt das zu Untersuchende (was von einem Flecken abgekratzt werden kann, oder die befleckte Faser selbst, oder eingedampfter Auszug) auf das Objectglas, fügt eine Spur Kochsalz zu, legt ein Deckglas darüber, lässt mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirte Essigsäure zufliessen (er zieht sich durch Capillarität zwischen die beiden Gläser), erhitzt über einer sehr kleinen Spiritusflamme oder Gasflamme, so dass die Blutsubstanz gelöst wird, und lässt dann, das Glas höher über die Flamme haltend, verdunsten. Von Zeit zu Zeit untersucht man nun mikroskopisch; war auch nur die kleinste, kaum sichtbare Menge Blutsubstanz vorhanden, so kommen die kleinen zarten Häminkrystalle sicher zum Vorschein.

Ich halte es für das Wichtigste bei dem Erdmann'schen Verfahren, dass die Lösung nicht zur Trockne verdampft werde. Sollten die Krystalle nicht sogleich auftreten, so lasse man sich nicht abschrecken, man füge wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und verdampfe. Eine Ursache, dass Krystalle nicht sogleich entstehen, ist grosse Dichtheit, Trockenheit der Blutsubstanz und zu rasches Verdunsten der Essigsäure. Man muss dem Lösungsprocesse Zeit gönnen und es ist deshalb rathsam, die Essigsäure erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken zu lassen, damit die Blutsubstanz erweiche.

Am leichtesten nnd schönsten habe ich die Krystalle stets erhalten, wenn sich auf dem Objectglase ein wenig ungelöste oder unlösliche Substanz befindet, wo dann begreiflich das Deckgläschen klafft, nicht dicht aufliegt. Es zieht sich dann die Flüssigkeit, während des Verdampfens, durch Capillarität nach der Berührungsstelle der Gläser, hier eine mehr oder weniger gefärbte Schicht bildend. An dieser Stelle entstehen und finden sich dann die Krystalle. Was für Grössen und Gestalten vorkommen, zeigt die nachstehende, vom Herrn Forstrath Hartig gezeichnete Fig. 20 (300malige Vergrösserung).

Die Häminkrystalle können wohl nicht mit anderen Krystallen verwechselt werden; man überzeuge sich indess doch durch das Mikroskop, ehe man das Object mit Essigsäure erhitzt, dass in demselben Krystalle

Fig. 20.



nicht vorhanden sind. Die Häminkrystalle sind unlöslich in Wasser, Alkohol, kalter Essigsäure; leicht löslich in Natronlauge; sie verschwinden also, sobald man einen Tropfen dieser Lauge zufliessen lässt.

Der Zusatz von Kochsalz ist nicht durchaus nothwendig, wenn das Blut nicht durch Auswaschen von Salz befreit ist, aber es ist doch rathsam, weil nie nachtheilig, denselben zu machen. Etwa sich zeigende farblose Kochsalzkrystalle sind leicht zu unterscheiden und durch Wasser zu entfernen.

Die Häminkrystalle geben, wie gesagt, ein specifisches Erkennungsmittel des Bluts ab, man muss sie vor Allem zu erhalten suchen. Werden sie nicht erhalten, so haben alle andere Reactionen auf Blut so gut wie keinen Werth, jedenfalls nur einen sehr geringen Werth; werden sie erhalten, so bestätigen diese Reactionen das Vorhandensein von Blut. Das Folgende mag darüber gesagt sein.

Giebt man in ein Glasröhrchen etwa einen halben oder ganzen Cubikcentimeter ozonisirtes Terpentinöl [1]) und etwa eben soviel Guajactinctur, und fügt man dann ein wenig Blutsubstanz hinzu (getrocknetes Blut oder beflecktes Zeug, oder Abgeschabtes, oder Auszug), so kommt beim Schütteln eine hellblaue Färbung zum Vorschein und die sich ausscheidende Tinctur ist tief blau. Das Guajac zu der Tinctur muss aus dem Innern eines Stückes Harz genommen werden und die Tinctur muss bis zur bräunlich-gelben Färbung durch Weingeist verdünnt sein, sie darf nicht braun sein. Stellen auf Zeug, von denen man Blutflecken durch kaltes Wasser möglichst entfernt hat, werden noch blau, wenn man sie mit ozonisirtem Terpentinöl und Guajactinctur befeuchtet (van Deen). Die Reaction ist äusserst empfindlich, aber leider wird sie ausser durch Blutkörper auch durch andere Substanzen hervorgebracht, z. B. durch Eisenvitriol, mit welchem man einen Gegenversuch machen kann.

[1]) Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glase mit nicht absolut dicht schliessendem Glasstöpsel aufbewahrt wurde, ist ozonisirt; es entfärbt Wasser, das durch Indigolösung schwach gebläut ist, beim Schütteln damit.

Hat man aus den Flecken u. s. w. mit kaltem Wasser einen Auszug erhalten (siehe oben) und erhitzt man denselben in einem Glasröhrchen, so verschwindet die röthliche oder bräunliche Färbung, er wird opalisirend und es scheiden sich auch wohl grauweisse Flocken von geronnenem Eiweiss aus. Setzt man dann einen oder einige Tropfen des Millon'schen Reagens hinzu[1]) und erwärmt man, so nehmen die Flocken eine mehr oder weniger rein ziegelrothe oder bräunlichrothe Farbe an. Gleich gefärbte Flocken treten auf, wenn man den Auszug ohne Weiteres mit dem Reagens versetzt und erwärmt.

Salpetersäure scheidet aus dem Auszuge weissliche Flocken ab, welche beim Erhitzen in der Flüssigkeit eine mehr oder weniger rein gelbe Farbe annehmen.

Chlorwasser bringt in dem Auszuge, besonders beim Erwärmen, weisse Flocken hervor.

Gerbestofflösung erzeugt in dem Auszuge eine weissliche Fällung.

Giebt man zu dem Auszuge einige Tropfen Essigsäure und fügt man dann einen Tropfen Blutlaugensalzlösung hinzu, so entsteht eine weisse Trübung oder Fällung.

Die beim Erhitzen des Auszugs ausgeschiedenen Flocken von Eiweiss, lösen sich auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge; Chlorwasser und Salpetersäure fällen aus dieser Lösung wiederum weisse Flocken.

Uebergiesst man den braunen glänzenden Rückstand, welcher beim Verdampfen des fraglichen Auszugs in einem Porzellanschälchen bleibt, mit Chlorwasser und verdampft man, so resultirt ein farbloser Rückstand, welcher, wenn nöthig nach Zusatz von etwas Wasser, durch Rhodankalium röthlich gefärbt wird (Eisen des Blutes). Auch blutbefleckte, mit Wasser ausgezogenes Leinen, mit Chlorwasser auf beschriebene Weise behandelt, giebt mit Rhodankalium die Reaction auf Eisen.

Gaben die Flecken u. s. w. an kaltes Wasser nichts ab, wie es der Fall, wenn versucht wurde, die Flecken durch kochendes Wasser zu entfernen, so behandelt man sie mit Wasser, dem ein wenig Natronlauge zugesetzt ist. Es resultirt eine Lösung, welche durch Salpetersäure, Salzsäure und Chlorwasser weiss gefällt wird und in welcher sich überhaupt die Proteinsubstanz durch die eben beschriebenen Reactionen nachweisen lässt. Man berücksichtige dabei, dass die Lösung alkalisch ist. Befinden sich die Flecken auf wollenem Zeuge, so darf man dem Wasser, das zum Ausziehen bestimmt ist, nur sehr wenig Natronlauge zugeben, weil Wolle von Natronlauge gelöst wird. Man kann dann auch ammoniakalisches Wasser anwenden, das auf Wolle nicht wirkt.

Durch die Behandlung mit alkalischem Wasser verlieren die Flecken

---

[1]) Man erhält dies höchst empfindliche und charakteristische Reagens auf Proteinstoffe, durch Auflösen von Quecksilber in kalter rother rauchender Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser.

die Farbe nicht. Lässt man dann auf dieselbe Salzsäure einwirken, so löst diese die färbende Substanz auf und verdampft man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt ein Rückstand, der durch Blutlaugensalz blau, durch Rhodankalium roth gefärbt wird (Morin).

Befinden sich Flecken auf gefärbten Zeugen und lässt bei der Behandlung des Zeuges mit Wasser, oder alkalischem Wasser, die Farbe ab, so können begreiflich die Reactionen auf Proteinstoffe, welche man in dem Auszuge hervorruft, undeutlich werden. Eben so kann es sich mit dem Auszuge aus Erde u. s. w. verhalten.

Behandelt man Blutflecken mit heissem schwefelsäurehaltigem Weingeiste, so entsteht eine braune Lösung, welche, durch Natronlauge alkalisch gemacht, Dichroismus zeigt, bei durchgehendem Lichte grün, bei auffallendem Lichte roth erscheint.

Bluthaltiges Eisenoxyd (Rost) löst sich in verdünnter Natronlauge; die Lösung zeigt Dichroismus.

Beim Erhitzen trockner blutbefleckter Objecte in einem Glasröhrchen kommt der Geruch verkohlender thierischer Substanzen zum Vorschein (Geruch nach brennenden Federn und Haaren). Selbstverständlich wird dieser Versuch nur angestellt, wenn das befleckte Object nicht schon an und für sich diesen Geruch giebt, wie es z. B. Wolle und Seide thun.

Verdampft man einen mit Wasser oder alkalischem Wasser erhaltenen Auszug aus einem blutbefleckten Objecte, nach Zusatz von etwas reinem kohlensaurem Kali, trocknet man den Rückstand bei 100° C. vollständig aus und glüht und schmilzt man ihn, bedeckt mit etwas kohlensaurem Kali, in einer Glasröhre, mit Hülfe des Löthrohres oder des Gasgebläses anhaltend und stark, so entsteht Cyankalium. Schneidet man, nach dem Erkalten, die Röhre über der geschmolzenen Masse ab und wirft man die Masse mit dem Glase in eine Proberöhre in etwas Wasser, worin man einige Körnchen Eisenfeile gebracht hat, so bildet sich bei gelindem Erwärmen Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz). Die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salzsäure schwach angesäuert, färbt sich dann, auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung grünlich oder bläulich und lässt allmälig einen Niederschlag von Berlinerblau fallen (Löwe). Beflecktes Zeug kann man erhitzen, bis dasselbe so spröde geworden ist, dass es sich mit kohlensaurem Kali mengen lässt, das Gemenge glühen u. s. w. (Wiehr). Dass bei diesen Versuchen alle anderen stickstoffhaltigen Substanzen ausgeschlossen sein müssen, versteht sich von selbst. Auch sind stets Gegenversuche mit Stücken nicht befleckten Zeuges anzustellen.

Wer im Besitze eines Spectralapparats ist und eine passende Localität hat, kann bei günstigem Wetter das Vorhandensein von in Wasser löslicher Blutsubstanz spectral-analytisch nachweisen. Der Wasserauszug aus Flecken u. s. w. wird in einem kleinen Uhrglase eingedampft, am besten im Vacuo über Schwefelsäure, und zwar so, dass man mit dem letzten Tropfen Flüssigkeit den Farbestoff an der tiefsten Stelle des Uhrgla-

ses ansammelt. Das Uhrglas mit den trocknen Flecken wird nun, in einem dunklen Zimmer, vor den ziemlich eng gestellten Spalt des Spectralapparats gebracht und ein, durch ein Loch im Fensterladen eindringender Strahl hellen zerstreuten Tageslichts, besser aber ein Strahl directen Sonnenlichts, mittelst eines Heliostaten reflectirt, durch den Flecken geleitet. Es zeigen sich dann im Spectrum die Absorptionsstreifen, welche das Haemoglobin charakterisiren, nämlich zwei breite dunkle Streifen rechts von dem Punkte, wo die Natriumlinie auftreten würde, also rechts von der Frauenhofer'schen Linie *D*. Es ist kaum nöthig, zu sagen, dass, wenn man diesen Versuch anstellen kann, er der erste ist, welcher angestellt wird; nach demselben benutzt man den Flecken zur Bildung von Häminkrystallen (Hoppe-Seyler [1]).

Ein sicheres Urtheil darüber abzugeben, ob Blutflecken von Menschenblut oder Thierblut herrühren, wird jeder Chemiker ablehnen. Sind Flecken noch frisch, so lassen sich wohl von denselben, durch Aufweichen in Wasser und Abpinseln, Blutkörperchen auf das Objectglas bringen und das Mikroskop kann vielleicht die Frage entscheiden. Die Blutkörperchen des Menschenbluts sind die grössten [2], die vom Rinde sind etwa $^3/_4$, die vom Schafe $^1/_2$ so gross als die von Menschen. Eine zur Unterscheidung hinreichend charakteristische Verschiedenheit der Häminkrystalle des Menschenbluts und Thierbluts findet nicht statt.

---

[1]) Analyse.
[2]) Vergl. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 1.

NACHTRÄGE.

Untersuchung auf Phosphor und Blausäure.

Zu Seite 12.

Eine äusserst empfindliche Reaction auf Blausäure hat Schönbein angegeben. Ein mit einer ganz verdünnten wässerigen Lösung von Kupfervitriol benetzter Streifen von Guajakpapier [1]) wird in einer blausäurehaltigen Atmosphäre, welche nur verschwindend kleine Mengen von Blausäure zu enthalten braucht, fast momentan intensiv blau gefärbt. Diese Reaction kann zur vorläufigen Prüfung der zu untersuchenden Gegenstände auf freie Blausäure ganz so wie das Silberpapier zur vorläufigen Prüfung auf freien Phosphor benutzt werden (vergl. S. 18).

Da aber auch andere Dämpfe, z. B. Ammoniak, kohlensaures Ammon Ozon u. a. m., in derselben Weise wie die Blausäure auf das Papier einwirken, so ist der Eintritt der Reaction nicht immer beweisend für das Vorhandensein von freier, dampfförmiger Blausäure; bleibt hingegen die Reaction aus, so kann daraus mit Gewissheit die Abwesenheit derselben gefolgert werden.

Zu Seite 14.

Nach Dragendorff giebt die von v. Pöllnitz zur gleichzeitigen Nachweisung der Blausäure oder des Cyankaliums neben Blutlaugensalz empfohlene Methode kein befriedigendes Resultat, weil auch Berlinerblau durch Weinsäure unter Entwicklung von Blausäure zerlegt wird. Nach Versuchen, die ich von Herrn Gerber habe anstellen lassen, muss ich Dragendorff beistimmen. In Wasser suspendirtes chemisch reines Berlinerblau giebt beim Erwärmen mit etwas Weinsäure selbst bei einer 60 bis 70° C. nicht übersteigenden Temperatur ein Destillat, in welchem sich sehr geringe, mit Hilfe der Berlinerblau-Reaction deutlich nach-

---

[1]) Das Guajakpapier muss aus frisch bereiteter Guajaktinktur unmittelbar vor dem Versuche angefertigt sein. Nach dem Verdunsten des Weingeistes benetzt man dasselbe mit einer Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 2000 Thln. Wasser. Ueber Bereitung der Guajaktinktur vergl. S. 113.

weisbare Mengen von Blausäure befinden. Die Schönbein'sche Reaction giebt die Gegenwart derselben schon in dem Dampf der Flüssigkeit zu erkennen. Man muss demnach nach Dragendorff die Methode in folgender Weise modificiren.

Man versetzt die eventuell Blutlaugensalz und Cyankalium enthaltende Flüssigkeit, nachdem man sie vorher, wenn sie nicht sauer reagiren sollte, durch Schwefelsäure ganz schwach, aber deutlich sauer gemacht hat, mit einer möglichst neutralen Auflösung von Eisenchlorid, so lange als noch ein Niederschlag von Berlinerblau entsteht, filtrirt diesen ab und destillirt das klare Filtrat nach Hinzufügung von so viel neutralem weinsauren Kali, dass alle freie Schwefelsäure dadurch sicher an Kali gebunden wird.

Nachweis der phosphorigen Säure.

Zu Seite 18.

Falls in den zu untersuchenden Gegenständen der Phosphor durch Oxydation in phosphorige Säure umgewandelt ist, bringt man nach Fresenius und Neubauer einen wässerigen Auszug derselben [1]) in dem Fig. 2, Seite 16, abgebildeten Apparate mit einem Gemisch aus Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, leitet das entweichende Wasserstoffgas, welches, wenn in den Substanzen phosphorige Säure vorkommt, Phosphorwasserstoffgas enthält, in eine wässerige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd [2]) und prüft den eventuell entstehenden schwarzen Niederschlag von Phosphorsilber nach der Methode von Blondlot, wie Seite 16 beschrieben worden ist.

Es mag besonders hervorgehoben werden, dass die Bildung eines schwarzen Niederschlages noch kein Beweis für das Vorhandensein von phosphoriger Säure ist [3]). Eine nachherige Prüfung desselben nach dem Blondlot'schen Verfahren ist unerlässlich [4]).

Bei der Einwirkung von Phosphordampf auf eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd entsteht ausser unlöslichem Silber und Phosphorsilber Phosphorsäure. Diese kann in dem nach Ausfällung des überschüssigen Silbers als Chlorsilber (durch HCl) bleibenden, durch Eindampfen von der freien Salpetersäure und Salzsäure befreiten Filtrate durch die gewöhnlichen Reactionen nachgewiesen werden.

---

[1]) Liegen z. B. Speiseüberreste zur Untersuchung vor, so vermischt man dieselben mit Wasser bis zur Herstellung eines dünnen Breies, giesst diesen auf ein Tuch und verwendet die durchlaufende Flüssigkeit. — [2]) Dieselbe befindet sich zweckmässig in dem bekannten Liebig'schen Kugelapparate. — [3]) Es können aus den untersuchten Gegenständen sich Gase entwickeln, welche in der Silberlösung einen Niederschlag z. B. durch Reduction von Silber hervorrufen. Etwa auftretender Schwefelwasserstoff wird durch die in der Uförmigen Röhre enthaltenen mit concentrirter Kalilauge getränkten Bimsteinstückchen zurückgehalten. — [4]) Ein eleganteres Verfahren zur Nachweisung kleinerer Mengen von phosphoriger Säure

Schwanert hat die Beobachtung gemacht, dass gewisse Metallverbindungen das Leuchten des Phosphors in dem Mitscherlich'schen Versuche verhüten, wahrscheinlich dadurch, dass sie den Phosphor in durch verdünnte Säure auch bei höherer Temperatur nicht unter Freiwerden von Phosphor zersetzbare Phosphormetalle überführen. Dazu gehören lösliche Quecksilber-, Silber-, Blei-, Wismuth-, Kupfer- und Cadmiumsalze, ja selbst unlösliche Verbindungen dieser Metalle, z. B. schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, verhindern das Auftreten des leuchtenden Ringes. Nur wenn die Menge des Phosphors gegen die der Metallverbindungen sehr überwiegt, tritt das Leuchten auf [1]).

Untersuchung auf Alkaloide.

Zu Seite 24.

Anilin. Zur Charakteristik des Anilins möge noch bemerkt werden, dass dasselbe mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt, an der Luft bald verharzt und sich braun färbt, in Wasser sich schwer löst und in jedem Verhältnisse mit Alkohol und Aether mischbar ist. Bei Anstellung der Chlorkalkreaction ist ein Ueberschuss von Chlorkalk zu vermeiden. Löst man Anilin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und fügt man zu der Lösung ein Körnchen Braunstein, rothes chromsaures Kali oder rothes Blutlaugensalz, so färbt sich dieselbe blau oder purpurfarben.

Wird Anilin mit trockenem Sublimat erhitzt, die erkaltete Masse in Alkohol gelöst, so erhält man eine prächtig rothe Flüssigkeit.

Zu Seite 25 und 26.

Morphin. Die Jodsäurereaction auf Morphin ist natürlich nur dann charakteristisch, wenn man gewiss ist, dass andere reducirend wirkende Verbindungen gleichzeitig nicht vorhanden sind. Nun hat Kubel nachgewiesen, dass arsenige Säure sowohl aus saurer als auch aus alkalischer Lösung beim Schütteln mit Aether oder Amylalkohol von diesen auf-

---

in so complexen Substanzen, wie sie meistens dem Gerichtschemiker zur Untersuchung vorliegen, fehlt leider noch. Durch das oben angegebene Verfahren werden den Substanzen grosse Mengen von Schwefelsäure und Zinkvitriol beigemengt, welche eine etwa noch vorzunehmende Untersuchung auf andere Gifte erschweren. Auch muss berücksichtigt werden, dass (etwa als Medikament genommene) unterphosphorigsaure Salze mit Zink und Schwefelsäure in Berührung Phosphorwasserstoffgas entwickeln.

[1]) Da voraussichtlich die entstehenden Phosphorverbindungen in Berührung mit Wasserstoff in statu nascendi unter Bildung von Phosphorwasserstoff zersetzt werden, so wird man in solchen Fällen nach dem zur Nachweisung der phosphorigen Säure angegebenen Verfahren, indem man die ganzen Massen (nicht den wässerigen Theil derselben) mit Zink und Schwefelsäure zusammenbringt, die Gase in Silberlösung leitet und den entstehenden phosphorhaltigen Niederschlag in der Wasserstoffflamme prüft, den Phosphor nachweisen können.

genommen wird. Arbeitet man nach dem Seite 41 u. ff. angegebenen Verfahren, so erhält man bei Gegenwart von arseniger Säure beim Verdunsten des Amylalkohols einen Rückstand von arsenigsaurem Salze, welcher, wie das Morphin, aus Jodsäure Jod frei macht und deshalb Veranlassung zur Verwechselung mit diesem geben kann [1]).

Ist gleichzeitig Morphin vorhanden, so werden durch die arsenige Säure die meisten Reactionen auf Morphin, z. B. die mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, Schwefelsäure und chromsaurem Kali, unsicher gemacht [2]). Dass arsenige Säure oder arsenigsaures Natron die allgemeinen Reactionen auf Alkaloide (mit Gerbstoff, Platinchlorid u. s. w.) nicht giebt, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

Zur Trennung des Morphins von gleichzeitig vorhandenem arsenigsauren Natron leitet man durch die Auflösung des Gemisches in verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffgas, wodurch Schwefelarsen abgeschieden wird. Dem alkalisch gemachten Filtrate entzieht Amylalkohol das Morphin.

Da das krystallinische Morphin auch in Amylalkohol schwieriger löslich ist, als das amorphe, so empfiehlt es sich, die Extraction des Morphins durch Amylalkohol sofort nach dem Freimachen desselben aus seiner Salzlösung vorzunehmen. Wenn man, bei gleichzeitiger Gegenwart von anderen Alkaloiden, eine Zeit lang die Flüssigkeit vor der Behandlung mit Aether (zur Entfernung der hierin löslichen Alkaloide) hat stehen lassen müssen, so verwandelt man das freie Morphin durch Zusatz von Weinsäure bis zur sauren Reaction zu der mit Aether erschöpften Flüssigkeit wieder in Salz, macht dann das Morphin durch Natronlauge oder kohlensaures Natron wieder frei und extrahirt es durch sofortiges Schütteln mit Amylalkohol (vergl. Seite 35 und 36).

Zur Anstellung der Eisenchloridreaction bedient man sich am besten einer Auflösung von sublimirtem Eisenchlorid in Wasser.

Fröhde's Reagenz auf Morphin besteht in einer Auflösung von 5 Milligr. molybdänsaurem Natron in je 1 Cubikcentim. concentrirter Schwefelsäure. Morphin oder dessen Salze färben diese Lösung (sie muss frisch bereitet sein) prachtvoll violett — die Färbung geht allmälig in Blau, dann in ein schmutziges Grün über. Der Eintritt dieser Reaction wird durch arsenige Säure nicht verhindert (Kubel). Eine ähnliche Reaction giebt Papaverin (siehe unten).

Husemann's Reaction gelingt nach Kauzmann besser, wenn man die Schwefelsäure 24 Stunden kalt wirken lässt und dann eine Spur Salpetersäure oder Salpeter einrührt.

---

[1]) Auch kleine Mengen von Narcein werden aus der alkalischen Lösung von dem Amylalkohol aufgenommen (siehe unten S. 121).

[2]) Diese Reactionen beruhen auf Oxydationswirkungen, welche dadurch, dass die arsenige Säure zunächst den Sauerstoff in Beschlag nimmt (dabei in Arsensäure übergehend), natürlich abgeschwächt werden.

Wird eine Lösung von essigsaurem Morphin mit wenigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, so wird Silber reducirt; das Filtrat färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure blutroth. Sehr charakteristisch (Horsley).

Zu Seite 26.

Narcotin. Das Narcotin ist nur dann in essigsäurehaltigem Wasser unlöslich, wenn dieses in 2 Cubikcentim. nicht mehr als 3 bis 4 Tropfen Essigsäure enthält.

Kalte concentrirte reine Schwefelsäure löst Narcotin anfangs farblos, die Lösung wird bald gelb, dann röthlich gelb, nur wenn sie salpetersäurehaltig ist, dunkelroth. Unterschied von Veratrin. (Dragendorff).

Die frisch bereitete Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird bei sehr allmähligem Erhitzen zuerst orangeroth, dann bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure verdampft, intensiv violett (Husemann).

Fröhde's Reagenz wird durch Narcotin sogleich grün gefärbt.

Das Narcotin geht beim Schütteln seiner schwefelsauren Lösung mit Chloroform in dieses über. (Dragendorff).

Narcein. Das Narcein krystallisirt in langen feinen seidenglänzenden Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in siedendem und kalihaltigem Wasser und kochendem Alkohol lösen. In Aether ist es unlöslich.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten einer Narceinlösung gegen eine jodhaltige Lösung von Kaliumzinkjodid [1]). Diese fällt allmälig aus der Narceinlösung noch bei einer Verdünnung von 1 : 2500 lange haarförmige nach einiger Zeit schön blau werdende Nadeln (Dragendorff und Stein). Kein anderes Opiumalkaloid theilt diese Reaction.

Eine saure Lösung des Narceins giebt mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali nach einigem Stehen einen gelben deutlich krystallinischen Niederschlag.

Eine Lösung von Jod in Jodkalium fällt aus Narceinlösung einen anfangs braunen amorphen, bald krystallinisch und heller werdenden Niederschlag. Festes Narcein wird durch Jodlösung wie die Stärke intensiv blau gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt Narcein in der Kälte im ersten Augenblicke dunkelbraun, später gelbbraun, braungelb und gelb, beim Erhitzen rothbraun. In salpetersäurehaltiger Schwefelsäure löst es sich sofort mit dunkelgelber Färbung auf.

Das Narcein geht weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung in Aether über, Amylalkohol entzieht es in kleinen Mengen, aber nie voll-

[1]) Das Reagenz erhält man durch Vermischen einer neutralen Auflösung von Chlorzink mit so viel Jodkaliumlösung, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Jodzink sich wieder auflöst. Zur Prüfung auf Narcein wird der Flüssigkeit ein Tropfen Jodlösung hinzugefügt.

ständig, einer alkalischen Lösung. Dieser Antheil bleibt nach dem Seite 42 angegebenen Verfahren beim Verdunsten der aus der Flüssigkeit M resultirenden Amylalkohollösung neben dem Morphin zurück und kann von diesem durch Behandlung mit lauwarmem Wasser, welches das Morphin ungelöst lässt, getrennt werden. Der Rest des Narceins bleibt in der alkalischen Flüssigkeit M. Man isolirt diesen auf folgende Weise: die alkalische Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Glaspulver im Wasserbade völlig eingetrocknet, der gepulverte Rückstand wird sodann mit absolutem Weingeist einen Tag lang bei gelinder Wärme digerirt, in die Lösung Kohlensäure eingeleitet (zur Ueberführung des freien Alkalis in Kohlensäuresalz) und das klare Filtrat im Wasserbade eingedunstet. Der Verdunstungsrückstand wird zur Entfernung von Fett abermals in Wasser gelöst, das Ungelöste entfernt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen u. s. w. Durch mehrmalige Wiederholung der Operation erhält man schliesslich das Narcein im Zustande völliger Reinheit (Dragendorff).

Codein. Das Codein krystallisirt aus wasserhaltigem Aether in schönen orthorhombischen Säulen oder Oktaedern, die wenig in Wasser, leichter in Aether und Weingeist löslich sind. Es bildet meist gut krystallisirbare Salze und geht aus alkalischer Lösung, nicht aus der sauren in Aether über.

Die farblose Lösung von Codein in concentrirter reiner Schwefelsäure wird nach acht Tagen blau, schneller wenn man salpetersäurehaltige Schwefelsäure anwandte. Wird der auf 150° erhitzten Lösung in Schwefelsäure nach dem Erkalten ein Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, so färbt sie sich tief blutroth (Dragendorff).

In kalter concentrirter Salpetersäure löst sich das Codein zu einer gelben Flüssigkeit.

In dem Fröhde'schen Reagenz löst es sich anfangs mit schmutzig grüner Färbung; die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit schön indigblau.

Kaliumzinkjodid fällt einen krystallinisch weissen, bald gelblich werdenden Niederschlag. Selbst bei geringem Gehalt der Lösung an Codein erstarrt dieselbe durch Ausscheidung der Zinkverbindung zu einem Krystallbrei.

Thebain. Das Thebain krystallisirt in weissen silberglänzenden quadratischen Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Weingeist. Verdünnte wässerige Säuren lösen es leicht zu Salzen. An einem guten Specialreagenz auf Thebain fehlt es noch.

Concentrirte Schwefelsäure wird durch Thebain sofort schön blutroth gefärbt, nach einigen Stunden wird die Lösung schön dunkel guttigelb. Durch Zusatz von Salpetersäure wird sie orangegelb, dann bald hellgelb. Fröhde's Reagenz färbt sich durch Thebain orangegelb (Unterschied von Morphin).

Papaverin. Das Papaverin krystallisirt aus Weingeist in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen. Sowohl die freie Base, als auch

die meisten ihrer Salze sind in Wasser schwer löslich. In kaltem Weingeist ist es wie in Aether wenig löslich, kochender Weingeist löst es reichlich.

Für Papaverin ist sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Fröhde's Reagenz charakteristisch.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich sofort zu einer tief violetten Flüssigkeit, ebenso in Fröhde's Reagenz. Die Lösung in letzterem wird bei einigem Stehen gelblich, schliesslich farblos. Wie Schwefelsäure wirkt auch salpetersäurehaltige Schwefelsäure.

Codein und Papaverin gehen aus alkalischer Lösung, nicht aus saurer, in Aether über.

Chloroform nimmt Papaverin sowohl aus saurer, als auch aus alkalischer wässeriger Lösung auf (Dragendorff).

Zu Seite 28.

Strychnin. Eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali wie das Strychnin giebt das Curarin. Eine Verwechselung mit diesem ist aber nicht möglich, weil dieses an einer anderen Stelle gefunden wird (siehe unten bei Curarin).

Strychnin und seine Salze sind durch intensiven bitteren Geschmack ausgezeichnet.

Zu Seite 29.

Brucin. Auch salpetersäurehaltige Schwefelsäure wird durch Brucin und seine Salze Anfangs roth, später gelbroth gefärbt.

Die schön hellrothe Färbung, welche in Brucinsalzlösungen durch Chlorwasser entsteht, tritt noch schöner beim Einleiten von Chlor in die Salzlösung auf.

Absolut scharfe Methoden zur Trennung des Brucins und Strychnins fehlen noch. Kommt es darauf an, beide nebeneinander nachzuweisen, wie dies z. B. nöthig ist, wenn eine beide Alkaloide enthaltende Drogue zur Vergiftung angewandt wurde, so kann man die concentrirte kalte Lösung der Schwefelsäuresalze der Alkaloide mit überschüssigem Ammoniak versetzen, wodurch Strychnin bald abgeschieden wird; Brucin bleibt in Lösung und kann dieser durch Aether in zur Anstellung der Reaction hinlänglich reinem Zustande entzogen werden. Auch durch absoluten Alkohol, worin das Strychnin schwieriger löslich ist, kann eine annähernde Trennung herbeigeführt werden (Dragendorff).

Endlich ist hervorzuheben, dass oxalsaures Brucin bei 0° in 4 Theilen absoluten Alkohols so gut wie unlöslich ist, oxalsaures Strychnin hingegen sich auflöst.

Zu Seite 30.

Veratrin. Wird nach Trapp eine Spur Veratrin eine Zeit lang mit 1 bis 2 Cubikcent. rauchender Salzsäure gekocht, so erhält man eine prachtvoll kirschrothe Flüssigkeit. Die Färbung hält sich wochenlang. (Sehr charakteristisch.)

Das Veratrin geht in bemerkenswerther Menge aus schwach sauren oder neutralen Salzlösungen aus stark sauer reagirenden Lösungen nur in Spuren in Aether über. Diese Thatsache [1]) ist für die Abscheidung des Veratrins von Bedeutung.

Es ist Seite 37 empfohlen worden, die weinsaure Alkaloidsalzlösung, bevor man sie zur Entfernung von Colchicin, Picrotoxin und Digitalin mit Aether durchschüttelt, mit sehr verdünnter Natronlauge (oder kohlensaurem Natron) bis zur schwach sauren Reaction zu neutralisiren, um den Uebergang von Weinsäure in den Aether zu verhindern (vergl. S. 44 Anmerkung). Verfährt man in der angegebenen Weise, so geht aber neben Colchicin, Picrotoxin und Digitalin Veratrin in beachtenswerther Menge in den Aether über. Um dieses zu verhüten, verfährt man folgendermaassen: Man schüttelt die weinsaure Flüssigkeit, ohne sie vorher zu neutralisiren, mit Aether, wobei nur äusserst geringe Mengen von Veratrin, aber grössere Mengen von Weinsäure neben Picrotoxin, Colchicin, Digitalin, Fett u. s. w. in Lösung gehen. Man verdunstet den Aetherauszug und nimmt den Rückstand in Wasser auf. Das Fett bleibt zurück. Wird nun die weinsaure Lösung, wie früher angegeben, mit Natronlauge abgesättigt, dann abermals mit Aether geschüttelt, so bleibt die Weinsäure (als saures Natronsalz?) in der wässerigen Lösung zurück, während Colchicin, Digitalin und Picrotoxin neben Spuren von Veratrinsalz in den Aetherauszug übergehen.

Die Spuren von Veratrinsalz, welche sich in dem beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstande befinden, lassen sich leicht von den anderen Alkaloiden trennen, wenn man den Rückstand mit Wasser übergiesst, dem eine Spur Natronlauge (aber nicht mehr, die Flüssigkeit muss eben nur alkalisch reagiren) hinzugefügt ist. Hierdurch wird aus dem Veratrinsalz Veratrin frei gemacht, welches, da es selbst in heissem Wasser unlöslich ist, nicht neben den übrigen Alkaloiden in die Lösung eingeht. Wird endlich die alkalische Lösung durch Zusatz einer sehr geringen Menge von Weinsäure wieder schwach sauer gemacht und nochmals mit Aether geschüttelt, so gehen Picrotoxin, Colchicin und Digitalin frei von salzartigen Bestandtheilen in den Aether ein.

Dass sich auf die Fähigkeit des Aethers, aus schwach saurer wässeriger Lösung Veratrin aufzulösen, ein Weg zur Trennung desselben von anderen Alkaloiden, z. B. Strychnin, Brucin u. a. m., gründen lässt, braucht wohl kaum gesagt zu werden.

Zu Seite 30.

Colchicin. Chlorwasser bringt in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

---

[1]) Diese Beobachtung wurde von Herrn Apotheker J. Schacht in Berlin bei Gelegenheit der Abgabe eines Superarbitriums über eine gerichtlich-chemische Analyse gemacht und meinem verstorbenen Vater gütigst brieflich mitgetheilt.

Zu Seite 31.

Hyoscyamin. Das Hyoscyamin bildet seidenglänzende, meist sternförmig gruppirte Nadeln. Sie sind ziemlich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Sie verflüchtigen sich zum Theil mit den Wasserdämpfen. Das reine Alkaloid ist geruchlos, in unreinem Zustande soll sein Geruch nach Sonnenschein an den des Tabacks erinnern. Es erweitert die Pupille aber in geringerem Maasse als Atropin. Da specifische Reactionen auf dasselbe fehlen, so stösst der gerichtlich-chemische Nachweis desselben auf grosse Schwierigkeiten.

Die Lösung des Alkaloidsalzes giebt mit Gerbstoff, Jodlösung Niederschläge. Quecksilberchlorid erzeugt in derselben eine weisse Fällung, Goldchlorid eine milchige gelbe Fällung, Platinchlorid fällt nur aus concentrirten Lösungen bräunliche Flocken, verdünnte Lösungen bleiben klar.

Es geht aus alkalischer Lösung, nicht aus der sauren, in den Aether über.

Zu Seite 31.

Picrotoxin. Concentrirte Schwefelsäure wird, ähnlich wie durch Veratrin, durch Colchicin in der Kälte rein goldgelb bis safrangelb gefärbt. Die Flüssigkeit wird aber beim Erwärmen nicht, wie beim Veratrin, kirschroth, sondern durch Verkohlung geschwärzt. Bringt man in die kalt bereitete Schwefelsäurelösung mittelst eines dünnen Glasstäbchens eine Auflösung von rothem chromsauren Kali hinzu und fährt damit in der Flüssigkeit herum, so kommen, ähnlich wie bei der Strychninreaction, blauviolette Streifen zum Vorschein, welche in der Flüssigkeit schmutzig braunviolett, braungrün, schliesslich apfelgrün werden.

Zu Seite 32.

Digitalin. Sehr wichtig ist es, bei Digitalin die physiologische Reaction anzustellen. Es gelingt durch subcutane Einspritzung kleinster Mengen von Digitalin-Lösung bei Fröschen leicht, eine exquisite Verlangsamung der Herzbewegung darzuthun.

Zu Seite 34.

Curarin. Das Curarin, welches in dem Curare neuerdings als Gegenmittel bei Strychninvergiftung angewandt wird, bildet vierseitige farblose Prismen, die sehr hygroskopisch sind und einen intensiv bitteren Geschmack besitzen. Sie lösen sich in jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol, sind unlöslich in absolutem Aether, schwer löslich in Amylalkohol und Chloroform und geben mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure krystallisirbare Salze (Peyer).

Concentrirte Salzsäure färbt das Curarin purpurroth, salpetersäurehaltige Schwefelsäure anfangs violettbräunlich, später rein violett. In

concentrirter reiner Schwefelsäure löst sich das Curarin mit blassvioletter Färbung auf; giebt man zu dieser Lösung ein Körnchen saures chromsaures Kali, so kommt, wie bei dem Strychnin, eine schön blaue Färbung zum Vorschein, aber während die Färbung bei Strychnin wenig beständig ist, bald ins Violette, dann ins Rothe übergeht und vollkommen verschwindet, erfolgt dieser Uebergang bei dem Curarin viel allmäliger. Die rothe Färbung kann Stunden, ja Tage lang bestehen bleiben (Dragendorff).

Das Verhalten der Curarinlösung gegen Platinchlorid, Gerbsäure etc. bietet nichts Charakteristisches dar. Zum Nachweis des Curarins kann man ferner das physiologische Experiment benutzen.

Sehr kleine Mengen desselben in Lösung Fröschen subcutan beigebracht, lassen die Athembewegungen und alle willkürlichen Bewegungen des Rumpfes und der Glieder aufhören, während die Pulsationen des Herzens, auch die peristaltischen Bewegungen des Darmes und die Reactionsfähigkeit der Muskeln (nicht der Bewegungsnerven) gegen elektrische Reize fortdauern.

Das Curarin wird weder aus sauren noch aus alkalischen Lösungen von Aether oder Amylalkohol aufgenommen, es ist deshalb wie ein Theil des Narceins in der alkalischen Flüssigkeit zu suchen, welche nach Entfernung des Colchicins, Digitalins, Picrotoxins, Strychnins u. s. w. mit Aether, des Morphins mit Amylalkohol bleibt und kann aus dieser Flüssigkeit M wie das Narcein abgeschieden werden. Aus dem vollkommen trockenen Rückstande dieser Flüssigkeit zieht man es mit möglichst absolutem Alkohol aus, lässt die alkoholische Lösung verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, lässt abermals verdunsten und löst nochmals in Alkohol; aus dieser Lösung erhält man das Alkaloid meist im Zustande völliger Reinheit (Dragendorff).

Das Emetin, der wirksame Bestandtheil der Brechwurzel, bildet ein weisses amorphes Pulver; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in warmem, löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Sein Verhalten gegen die Gruppenreagentien bietet nichts Charakteristisches; eine Specialreagenz für Emetin ist nicht bekannt. Es wirkt schon in sehr kleinen Dosen heftig Brechen erregend. Es geht aus alkalischer Lösung, nicht aus saurer in den Aether über.

Das Physostigmin (Eserin) ist der wirksame Bestandtheil der in neuerer Zeit in der Augenheilkunde angewandten Calabarbohne, bildet entweder eine geschmacklose, farblose, firnissartige Masse oder rhombische Blättchen, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Amylalkohol. Wässeriges Ammon sowie Aetznatron und kohlensaures Natron lösen es leicht. Das Alkaloid ist leicht zersetzbar; die ursprünglich farblose Lösung desselben wird bald, namentlich am Lichte, bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Säure, roth. Um einer solchen Zersetzung möglichst vorzubeugen, muss deshalb die Extraction mit weinsäurehaltigem Weingeist bei sehr niederer Temperatur und im

Dunkeln vorgenommen werden. Es geht aus alkalischer Lösung leicht, nicht aus seiner sauren Lösung in Aether über.

Die wässerige Lösung des Physostigmins wird durch eine kleine Menge Chlorkalk tiefroth gefärbt; auf Zusatz einer grösseren Menge verschwindet die Färbung. Jodjodkaliumlösung bringt einen kermesfarbigen, Sublimat einen röthlich-weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag hervor. Gerbsäure giebt eine röthlich weisse, Goldchlorid eine bläuliche Fällung, aus welcher sich durch Reduction bald Gold ausscheidet. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, bald olivengrün werdender Färbung.

Charakteristisch für Physostigmin ist die physiologische Wirkung, welche dasselbe nach äusserer Application auf die Conjunctiva des Auges einer Katze hervorbringt. Die Pupille wird dadurch bedeutend verkleinert.

Das Cantharidin ist der Bestandtheil der spanischen Fliegen, auf welchen vorzugsweise die blasenziehende Wirkung derselben zurückgeführt werden kann. Es ist kein Alkaloid, sondern eine ausgesprochene stickstofffreie Säure.

Es krystallisirt in vierseitigen Säulen, die wenig in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in Chloroform löslich sind. In kali- oder natronhaltigem Wasser löst es sich leicht als Salz auf; die nicht zu verdünnte Salzlösung wird durch Chlorcalcium und Chlorbarium weiss, durch Kupfervitriol grau gefällt; Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd fällen weisse krystallinische Verbindungen.

Zur ferneren Erkennung des Cantharidins prüft man dasselbe auf seine blasenziehende Eigenschaft. Man löst es in etwas Olivenöl auf, tränkt mit der Lösung ein Stückchen Leinwand und befestigt dieses mittelst Heftpflasters auf dem Arme oder der Brust.

Das Cantharidin geht aus saurer wässeriger Lösung in Aether ein, ebenso, wenn es als freie Säure in Wasser suspendirt ist. Aus seiner Salzlösung zieht Aether dasselbe nicht aus.

Zur Abscheidung des Cantharidins wird die Substanz, wenn sie zu viel Wasser enthalten sollte, nachdem dieses durch Verdunsten entfernt worden ist, wie bei der Abscheidung der Alkaloide, einige Stunden mit durch Schwefelsäure stark sauer gemachtem Alkohol ausgekocht; die alkoholische Lösung wird verdunstet und aus dem bleibenden wässerigen Rückstande das Cantharidin durch nochmaliges Schütteln mit Chloroform aufgenommen; die Chloroformlösung mit Wasser einige Male gewaschen (um anhängende Schwefelsäure zu entfernen) liefert beim Verdunsten das Cantharidin. Sollte das Cantharidin noch unrein sein, so löst man es nochmals in Chloroform, schüttelt diese Lösung mit kalihaltigem Wasser, wodurch es von diesem als Kalisalz aufgenommen wird, entfernt das Chloroform, macht das Cantharidin durch Schwefelsäure wieder frei und nimmt es sodann nochmals in Chloroform auf.

Aus Harn kann man dasselbe sehr leicht so gewinnen, dass man den-

selben auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eindunstet, mit Schwefelsäure stark sauer macht und mit Chloroform schüttelt.

Aus stark eiweisshaltigen Stoffen, z. B. aus Blut, aus Muskelfleisch, Leber, lässt sich nach Dragendorff das Cantharidin nach der angegebenen Methode nicht quantitativ gewinnen. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass sich manche Proteinstoffe mit dem Cantharidin zu Verbindungen vereinigen, welchen schwefelsäurehaltiger Alkohol nur unvollständig oder gar nicht das Cantharidin entzieht.

Will man aus solchen Substanzen das Cantharidin quantitativ gewinnen, so muss man diese Proteinverbindungen zerstören. Man verfährt nach Dragendorff in folgender Weise:

Die Substanzen werden, event. nachdem sie zerkleinert sind, mit Kalilauge (1 Thl. Kalihydrat auf 12 bis 15 Thle. Wasser) in einer Porzellanschale bis zur Herstellung einer völlig homogenen Flüssigkeit (unter Ersetzung des verdampfenden Wassers) gekocht, dann mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction übersättigt und mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols vermischt eine Zeitlang gekocht. Man filtrirt siedendheiss ab, lässt erkalten, filtrirt nochmals vom ausgeschiedenen Glaubersalz und verarbeitet das Filtrat wie oben angegeben worden ist.

Zu Seite 37.

Das Schütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether ist so lange fortzusetzen, bis der Aether nichts mehr aufnimmt.

Ich will hier nochmals bemerken, dass Spuren von Veratrin neben Digitalin, Picrotoxin, Colchicin und kleinen Mengen von Atropin, aus der sauren Lösung von Aether aufgenommen werden, dass der Flüssigkeit M (Seite 38) durch Amylalkohol neben Morphin auch ein Theil des vorhandenen Narceins entzogen wird und endlich, dass das Curarin und der Rest des Narceins in der nach dem Ausschütteln von M mit Amylalkohol bleibenden Flüssigkeit zu suchen ist. Auch Cantharidin wird aus saurer Lösung von Aether aufgenommen. (Vgl. oben die Angaben bei Narcein, Veratrin, Curarin u. s. w.)

Dass Spuren von Atropinsalz in den Aether übergehen, beruht darauf, dass der Aether beim Schütteln mit der sauren Lösung wasserhaltig wird und so die Fähigkeit erhält, von dem Salze kleine Mengen aufzunehmen. Wird der atropinhaltige Aether 1 bis 2 Male mit Wasser geschüttelt, so wird das Alkaloidsalz dem Aether wieder entzogen. Der nach dem Ausziehen des Narceïns und Curarins durch absoluten Alkohol bleibende Rückstand kann zur eventuellen Untersuchung auf metallische Gifte zurückgestellt werden [1].

---

[1]) Wir verdanken Dragendorff eine Reihe ausgezeichneter Untersuchungen über die Ausmittelung von Alkaloiden und ihre Trennung durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel. Derselbe hat zwei neue Lösungsmittel für Alkaloide empfohlen, das Benzol und den Petroleumäther (Ligroin), d. i. der zwischen 35 u. 80° C.

Untersuchung auf metallische Gifte.

Zu Seite 61.

Zur Trennung des in dem rohen Schwefelwasserstoff-Niederschlage [1]) etwa vorhandenen Schwefelarsens, Schwefelantimons, Schwefelzinns vom Schwefelquecksilber, Schwefelsilber, Schwefelkupfer u. s. w. bedient man sich anstatt des vorgeschriebenen gelben Schwefelammoniums bei Gegenwart von Schwefelkupfer vortheilhafter einer Lösung von Schwefelnatrium. Schwefelammon löst nämlich nach Sonnenschein namentlich bei Gegenwart eines elektronegativen Metalles, z. B. Schwefelarsens stets eine kleine Menge von Schwefelkupfer auf, Schwefelnatrium hingegen nicht, eine Beobachtung, die ich bestätigen kann [2]). Man hüte sich vor

siedende Antheil des Steinkohlentheeröles. Das Ligroin muss vor seiner Anwendung frisch rectificirt sein und darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Das Benzol muss frei sein von höher siedenden Kohlenwasserstoffen, zwischen 80 und 82° C. vollkommen überdestilliren.

Was für Aether in Bezug auf die Abscheidung der Alkaloide gesagt worden ist, gilt im Allgemeinen auch für Benzol; nur ist zu bemerken, dass das Picrotoxin weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung von Benzol aufgenommen wird und dass das Delphinin auch aus saurer Lösung in Benzol übergeht, während Aether es nur aus seiner alkalischen Lösung aufnimmt. Morphin wird nur spurenweise aus der alkalischen Lösung von Benzol aufgelöst. Auch Solanin wird nicht gelöst. Einige Alkaloide hingegen, so z. B. Strychnin, werden von Benzol reichlicher gelöst, als von Aether.

Während das Benzol fast alle die Alkaloide, welche durch Aether aufgelöst werden, in Lösung überführt, wirkt der Petroleumäther nur auf einen Theil derselben lösend ein. Dragendorff hat auf das verschiedene Verhalten der Alkaloide (in saurer und alkalischer Lösung) gegen verschiedene Lösungsmittel, Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Amylalkohol ein Verfahren zur Trennung derselben gegründet. So dankenswerth auch dieser Versuch ist, so ist doch zu berücksichtigen, dass es sich wohl nur in ganz seltenen Fällen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen um die Auffindung mehrerer Alkaloide neben einander handeln wird. Bei der Unwahrscheinlichkeit eines solchen Falles möchte es sich empfehlen, immer erst durch Anwendung einer, auf möglichst viele Alkaloide lösend wirkenden Flüssigkeit (des Aethers oder Benzols) das Alkaloid aus den Massen zu isoliren und erst dann, wenn sich dieses als ein Gemisch herausstellt, dessen Trennung durch successive Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln zu versuchen. Tritt der seltene Fall ein, dass durch die Sachlage die Gegenwart mehrerer Alkaloide von vornherein wahrscheinlich gemacht wird, so würde das Verfahren von Dragendorff sogleich zur Anwendung kommen können. Die Dragendorff'schen Arbeiten sind bis auf wenige später erschienene in seinem Werke: „Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften", Petersburg 1868, berücksichtigt. In demselben ist auch seine Methode zur Trennung der Alkaloide dargelegt (Seite 221 u. ff.).

[1]) Seite 60 mit N bezeichnet. — [2]) Wird der Schwefelammonium-Auszug mit Salpetersäure behandelt, dann, nach dem Verfahren von Meyer, mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Natron geschmolzen (vergl. Seite 63), so bleibt beim

Anwendung eines zu grossen Ueberschusses von Schwefelnatrium, da sich dieser nicht, wie der des Schwefelammoniums, durch Eindampfen der Lösung verflüchtigen lässt.

Zu Seite 67.

Fresenius hat mitgetheilt, dass im Handel als chemisch rein bezogenes kohlensaures Natron arsenhaltig war. Man thut deshalb gut, auch die Soda vor ihrer Anwendung wie die übrigen Reagenzien auf ihre Reinheit zu prüfen.

Zu Seite 90.

Es ist Seite 66 bei der Nachweisung des Arsens durch den Marsh'schen Versuch empfohlen worden, in die zum Trocknen des Wasserstoffgases dienende Chlorcalciumröhre zur Zurückhaltung von mechanisch übergespritzter Säure einige Stückchen Kalihydrat zu geben. Die Anwendung der Kalistückchen bei der Nachweisung des Antimons nach demselben Verfahren ist unstatthaft, weil, wie Dragendorff gezeigt hat, festes Aetzkali das Antimonwasserstoffgas vollständig zersetzt. Die Kalistücken nehmen eine dunkle, metallglänzende Oberfläche an, wahrscheinlich indem sich auf ihnen Antimonkalium abscheidet. Ist die Kalischicht lang genug, der Gasstrom ein mässiger und sein Antimongehalt kein zu grosser, so gelingt es nicht, aus dem ursprünglich antimonwasserstoffgashaltigen Gase Spiegel oder Flecken von Antimon zu erhalten.

Zu Seite 95.

Die Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer aus Flüssigkeiten, in welchen organische Substanzen vorkommen, ist eine unvollständige. Da die Zerstörung mancher auf Kupfer zu prüfender organischer Gemische, z. B. mit Zucker eingekochter Früchte u. s. w. mittelst Salzsäure und chlorsauren Kalis eine missliche Arbeit ist, so wendet man in solchen Fällen statt des Chlors zur Zerstörung ein Gemisch von Soda und Salpeter an. Man verfährt dabei wie Seite 100 bei der Untersuchung des Rückstandes B angegeben worden ist und erhält je nach der Menge des angewandten Salpeters und der Temperatur das Kupfer in der Schmelze als salpetersaures Salz oder als Kupferoxyd. Die schwefelsaure Lösung der Schmelze giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine vollständige Fällung von Schwefelkupfer.

Auflösen der Schmelze in Wasser dieses durch Schwefelammon in Lösung gegangene Schwefelkupfer als Kupferoxyd (event. neben Zinnoxyd und antimonsaurem Natron) zurück.

Untersuchung auf Alkohol und Chloroform.

Zu Seite 108.

Sehr kleine Mengen von Alkohol lassen sich nach Carstanjen dadurch nachweisen, dass man die Flüssigkeit in einem Kölbchen bei 40° C. mit Platinschwarz schüttelt, dann von diesem abgiesst, die entstandene verdünnte Essigsäure mit kohlensaurem Natron neutralisirt, das beim Eindunsten bleibende essigsaure Salz mit etwas arseniger Säure mengt und erhitzt, wobei der bekannte Kakodylgeruch auftritt.

Lieben's äusserst empfindliche, aber nicht charakteristische Reaction auf Alkohol beruht auf der Bildung von Jodoform beim Zusammentreffen von Alkohol mit Jod und Kalilauge. Man giebt zu der auf Alkohol zu prüfenden gelinde erwärmten Flüssigkeit einige Körnchen Jod und so viel concentrirte Kalilauge, als zur Herstellung einer farblosen Lösung nöthig ist. Es bildet sich ein citrongelber, unter dem Mikroskope aus leicht kenntlichen sechsseitigen Täfelchen oder mitunter aus sechsstrahligen Sternen bestehender Niederschlag; bei geringen Mengen von Alkohol entsteht der Niederschlag erst nach mehrstündigem Stehen. Es ist zu berücksichtigen, dass auch andere Verbindungen, z. B. Aldehyd, Terpentinöl, die Reaction geben. (Grenze der Reaction $^1/_{2000}$ Alkohol.)

Zu Seite 109.

Man hat zu berücksichtigen, dass das aufgefundene Chloroform möglicherweise von dem neuerdings vielfach als Anästheticum angewandten Chloral herrühren kann, welches in Berührung mit alkalischen Flüssigkeiten leicht in Chloroform und Ameisensäure zerlegt wird.

Erkennung der Blutflecken.

Zu Seite 116.

Der wässerige Auszug aus dem Blutflecken kann auch, falls er nicht zu geringe Mengen Blut enthält, direct mittelst des Spectralapparates geprüft werden, indem man ihn in einem Probirröhrchen oder noch besser einem Gläschen mit planparallelen Wänden vor den Spalt bringt und mittelst einer Gasflamme oder Petroleumlampe erleuchtet. Es empfiehlt sich, die Flüssigkeit vor dem Versuche mit atmosphärischer Luft durchzuschütteln, um etwa gebildetes reducirtes Hämoglobin (venöses) wieder in sauerstoffhaltiges (arterielles) umzuwandeln. Es mag erwähnt werden, dass auch die Lösung der Häminkrystalle in verdünnter Essigsäure (vergl. Seite 112) im Spectrum ein charakteristisches Bild giebt. Der Spectralapparat kann endlich zur Erkennung von blausäurehaltigem und kohlenoxydhaltigem Blut benutzt werden (vergl. hierüber Kühne's Lehrbuch der physiologischen Chemie, Seite 208 u. ff.).

